

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE SCIENTIFIQUE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Osius BINDER

Ingénieur-Chimiste
Licencié ès sciences

1^{re} THÈSE. — DÉFINITION DES SULFATES BASIQUES DE CUIVRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 Janvier 1936 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN	<i>Président.</i>
PAUL JOB	} <i>Examineurs.</i>
FRANCIS PERRIN	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE SCIENTIFIQUE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Osias BINDER

Ingénieur-Chimiste
Licencié ès sciences

1^{re} THÈSE. — DÉFINITION DES SULFATES BASIQUES DE CUIVRE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 Janvier 1936 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN *Président.*

PAUL JOB } *Examineurs.*
FRANCIS PERRIN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
		E. VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution d êtres organisés).
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides applications.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités Physique mathématique
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique expérimentale.
Charles FABRY....	T Physique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT.....	Zoologie.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSQ.....	T Biologie maritime.	COMBES.....	Botanique.
G. JULIA.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Radioactivité.	CROPE.....	Physique.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	Géologie.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. B.).	VALIRON.....	Mathématiques.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN

Membre de l'Institut

*Hommage de ma profonde gratitude
et de ma respectueuse affection.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Ce travail a été effectué à l'Institut de Biologie Physico-Chimique (Fondation Edmond de Rothschild) dans le laboratoire de Chimie générale, sous la direction de M. le Professeur Georges Urbain. Je suis heureux de lui exprimer mes sentiments de vive reconnaissance pour la confiance dont il m'a honoré et pour l'intérêt avec lequel il a bien voulu suivre et guider mes recherches.

Je remercie également M. le Professeur Jean Perrin, Membre de l'Institut, M. André Mayer, Professeur au Collège de France et Membre de l'Académie de Médecine et M. Pierre Girard, Administrateur de l'Institut de Biologie Physico-Chimique, pour l'accueil si bienveillant que j'ai toujours trouvé auprès d'eux.

Je tiens à exprimer enfin mes vifs remerciements à M. Pierre Urbain, Maître de Conférences à l'Institut d'Hydrologie et à M. Georges Champetier, Assistant à l'Institut de Biologie Physico-Chimique, qui ont facilité mes travaux par leurs conseils judicieux.

DÉFINITION DES SULFATES BASIQUES DE CUIVRE

Par OSIAS BINDER

INTRODUCTION

On appelle couramment « sels basiques » des sels renfermant une quantité de base supérieure à celle qui correspond au sel neutre. c'est-à-dire à la saturation totale de l'acide par la base.

Cependant M. Sabatier (1), ainsi que MM. Wyruboff et Verneuil (2), Recoura (3) et Mailhe (4) considèrent les sels basiques comme des sels neutres d'hydroxydes condensés. D'autres chercheurs voient dans les sels basiques des sels doubles et enfin Werner (5), puis Benrath (6), Dubsky, Tesarick et Okac (7) les considèrent comme des complexes.

D'une manière plus générale, les sels basiques résultent de l'action d'un sel neutre sur un oxyde ou un hydroxyde métallique, les métaux pouvant être les mêmes dans le sel et dans la base, ou différer.

Le cuivre, comme tous les métaux faiblement électropositifs, donnent des sels basiques, qui ont fait l'objet de nombreux travaux et de nombreuses discussions. Les premiers travaux sur les sels basiques en général et sur ceux de cuivre en particulier, remontent à 1800; ils sont dus à Proust (8). Celui-ci, fut surpris de constater, en étudiant les sels basiques dérivés du sulfate de cuivre, qu'il existait un rapport constant entre les parties acides et basiques.

Berzélius (9) reconnut bientôt l'importance de ces composés qu'il regarda comme des combinaisons d'hydrates

(d'oxydes) et de sels neutres et il fit remarquer qu'il faudrait un travail considérable pour en élucider la manière d'être.

Les sels basiques jouent un rôle important dans la chimie du cuivre. Ils prennent naissance dans les circonstances les plus diverses. Ils existent dans la nature sous forme de minéraux du cuivre. Enfin, leur importance, du point de vue pratique, n'est pas négligeable ⁽¹⁾.

Je me suis plus particulièrement attaché, dans ce travail, aux sels basiques qui dérivent du sulfate cuivrique. De très nombreux composés de ce type ont été décrits par les auteurs antérieurs, presque tous les rapports simples entre l'acide et la base ont été formulés et l'on reste surpris devant la multiplicité des compositions qui ont été proposées. La lecture des traités de chimie de Moissan (10), Abegg (11), Mellor (12), Pascal (13) etc., montre que, malgré la critique qui a présidé au choix des combinaisons décrites dans ces ouvrages, nos connaissances à l'égard des sulfates basiques de cuivre sont très imprécises et très incertaines en dépit du nombre extrêmement élevé des travaux qu'ils ont suggérés.

Voici, en particulier, l'opinion de M. Sabatier, auteur de plusieurs travaux sur ces composés, relevée dans son article sur le cuivre dans le traité de Moissan: « On a décrit un grand nombre de sulfates cuivriques basiques dont sans doute plusieurs ne sont pas des composés définis, mais plus probablement des mélanges » (10). Je rappellerai également le jugement plus général de MM. Urbain et Sénéchal dans leur Introduction à la *Chimie des Complexes*: « Il existe un très grand nombre de sels basiques correspondant aux formules les plus diverses. C'est là une question très compliquée et qui serait tout à fait obscure, si l'on ne pouvait citer les très intéressantes recherches de Sabatier et de Mailhe » (14).

(1) Ils interviennent dans un certain nombre de matières colorantes minérales et dans des produits anticryptogamiques pour le traitement de la vigne.

C'est pourquoi j'ai entrepris l'étude des sels basiques de cuivre en reprenant tout d'abord les expériences de MM. Sabatier et Mailhe, dont les résultats ont été depuis contestés par certains chercheurs. J'ai utilisé des méthodes de recherches physicochimiques qui ont été, depuis plusieurs années, fréquemment utilisées pour reconnaître avec certitude l'existence des combinaisons chimiques définies. J'ai, en particulier, employé les techniques suivantes : études d'équilibres (isothermes de solubilité), méthode des « restes », spectres de diffraction de rayons X et mesures de susceptibilités magnétiques.

Le présent travail a nécessité de nombreuses analyses. Elles ont toutes été effectuées par voie pondérale, procédé plus long que la méthode volumétrique ou colorimétrique, mais qui, outre la grande précision, permet de vérifier la pureté des précipités isolés. Ainsi, j'ai contrôlé spectrographiquement la pureté d'un grand nombre de précipités de sulfate de baryum. Le dosage du cuivre a plus particulièrement retenu mon attention. Je me suis, en définitive, arrêté au dosage électrolytique, suivi de pesées. Cependant, mes études ayant porté dans un certain nombre de cas sur des solutions très diluées de sulfate cuivrique, j'ai été conduit avec M. Pierre Urbain à faire une étude spéciale du dosage électrolytique du cuivre en solution très diluée, ce qui m'a permis de doser de faibles quantités de cuivre, de l'ordre de 30 à 40 millièmes de milligramme.

J'ai représenté les résultats des analyses par des graphiques qui sont généralement plus lisibles et plus suggestifs, que des tableaux de nombres.

Je signalerai encore que pour faciliter les comparaisons des formules des différents sels basiques décrits dans la littérature, j'ai adopté, à titre provisoire, la notation dualistique de Berzélius, en mettant en évidence le radical anhydride sulfurique SO^3 et l'oxyde cuivrique anhydre CuO .

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES D'ÉTUDES

1. — MÉTHODE DES ISOTHERMES DE SOLUBILITÉ

Je ne rappellerai que les grandes lignes de cette méthode maintenant classique. On prépare une gamme de solutions de sulfate cuivrique ou d'acide sulfurique à des concentrations différentes, que l'on additionne d'une quantité déterminée d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre, que l'on maintient à une température constante dans un thermostat. On agite fréquemment pour permettre à l'équilibre de s'établir, on vérifie si cette condition est bien réalisée en effectuant à intervalles éloignés une série de prélèvements sur la phase liquide et en dosant un élément convenablement choisi. J'ai considéré que l'équilibre était établi lorsque les nombres correspondant à des analyses effectuées sur des prélèvements espacés de quinze jours, présentaient une différence inférieure aux erreurs expérimentales.

Lorsque l'équilibre est établi, il est indépendant des masses des phases liquides et solides en contact ; il dépend seulement de la concentration de la phase liquide.

J'ai alors effectué des prélèvements à la fois sur la phase liquide et sur la phase solide. Ces prélèvements ont été analysés après pesées.

Détermination de la composition de la phase liquide. — L'analyse directe de la solution saturée en contact avec la phase solide ne présente aucune difficulté. La séparation des deux phases est effectuée par filtration sous le vide, sur

des filtres en verre poreux d'Iéna. La solution est ensuite analysée. Le système étant ternaire, les points représentatifs des analyses des différentes solutions se placent à l'intérieur d'un diagramme triangulaire sur une ligne qui est appelée « courbe de solubilité ».

Les accidents présentés par la ligne sur laquelle se placent les points expérimentaux mettent en évidence des modifications corrélatives de composition de la phase solide en équilibre avec la phase liquide.

2. — MÉTHODES DES RESTES ET MÉTHODES DÉRIVÉES ANALYSE DES PHASES SOLIDES

L'analyse directe de la phase solide en équilibre avec la solution, présente le plus souvent de grosses difficultés. En effet, le solide retient une certaine quantité de liquide, qu'il est impossible d'éliminer complètement sans risquer des transformations, celles-ci pouvant résulter d'hydratations, de déshydratations ou d'hydrolyses se produisant au cours des opérations de lavage ou de séchage. Ces difficultés sont levées en utilisant une méthode graphique d'analyse indirecte, telle que la méthode des restes de Schreinemakers ou des méthodes dérivées : méthode des ensembles de Cornec et Chrétien, méthode de Bancroft et de Kenrick, de Champetier, etc.

Méthode des « restes » de Schreinemakers (15). — Elle consiste à analyser d'une part, la solution saturée dans laquelle a pris naissance, à une température donnée, la phase solide à étudier et, d'autre part, la phase solide essorée sommairement, c'est-à-dire imprégnée d'eau-mère et qui porte le nom de « reste ». Les résultats de ces analyses, fournissent un certain nombre de points dans un système de coordonnées convenablement choisi ; la droite qui les joint, extrapolée, passe par un point qui correspond à l'analyse de la phase solide débarrassée d'eaux-mères, c'est-à-

dire, à l'analyse de la combinaison en équilibre avec la solution. En répétant les expériences pour d'autres concentrations initiales des solutions, on obtient un faisceau de droites dont le point de concours correspond à la composition de la phase solide étudiée.

Dans la région A (voir fig. 1) limitée par les droites extrêmes yA et TA d'un même faisceau et la courbe d'analyse yT de la phase liquide, il n'existe, en présence de cette dernière, qu'un seul composé A. Si la courbe d'analyse com-

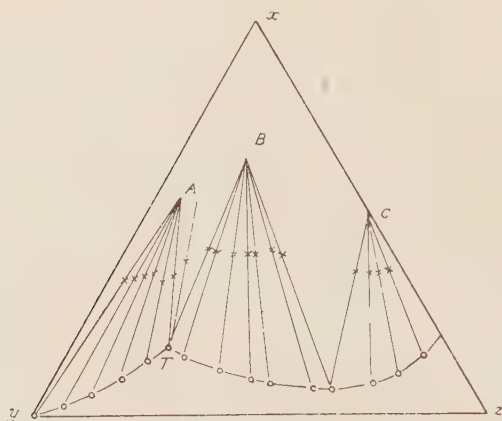


Fig. 1.

porte un point de transition T, on trouve un deuxième point de convergence, et par suite on peut conclure à l'existence d'un deuxième composé B, qui existe seul en présence des eaux-mères dans la région B.

Le long de la courbe, le système est divariant, et il est monovariant au point T.

L'intervalle compris entre deux faisceaux consécutifs correspond au mélange des deux phases solides A et B.

Méthode des « ensembles » de Cornec et Chrétien (16). — Elle consiste à analyser d'une part, la phase liquide et,

d'autre part, à prendre comme phase solide imprégnée d'eaux-mères, l'« ensemble » formé par la totalité des constituants qui ont permis de réaliser le système.

Méthode de Bancroft et de Kenrick (17). — Cette méthode rend des services lorsque les droites de la méthode des restes se coupent sous un angle très aigu, ce qui rend difficile la détermination, avec une précision suffisante, de la composition du produit solide. On ajoute alors au système une petite quantité d'un composé qui doit satisfaire à la condition de rester totalement en solution, c'est-à-dire de ne pas donner de combinaison avec la phase solide et, en outre, d'être dosable avec une grande précision. On détermine, une fois l'équilibre atteint, sa concentration dans la phase liquide, puis en quelle quantité il se trouve dans un prélèvement de phase solide imprégnée d'eaux-mères. Il est ainsi possible d'estimer la quantité d'eaux-mères retenue par le solide et, par suite, de fixer la composition du solide.

Méthode de Champetier (18). — Elle peut être utilisée pour déterminer la composition d'un produit totalement insoluble, ou presque, dans les eaux-mères au contact desquelles il a pris naissance et dont on ne peut pas le débarrasser complètement. On analyse alors des prélèvements successifs effectués sur la phase solide, un essorage progressif ayant éliminé des quantités croissantes d'eaux-mères. Cette méthode évite de procéder à l'analyse de la phase liquide.

Méthode utilisée. — Dans les systèmes ternaires étudiés j'ai analysé, comme dans la méthode de Schreinemakers, d'une part la phase liquide et, d'autre part, la phase solide imprégnée d'eaux-mères.

Je ferai remarquer que la méthode des restes, ou les méthodes dérivées, complètent la méthode des solubilités et qu'elles offrent l'avantage d'attirer l'attention sur les accidents de la courbe de solubilité, dans le cas où ceux-ci ne sont pas facilement visibles. Ces méthodes présentent encore

l'intérêt de renseigner sur l'évolution possible des phases solides au cours de leur lavage.

Enfin, la méthode des restes offre, sur la méthode des ensembles, l'avantage de donner pour chaque prélèvement un point situé très près de celui qui correspondra à la composition de la combinaison étudiée. Le tracé des droites qui permettent la détermination de la composition de la phase solide s'effectue donc avec une grande précision.

Présentation graphique des résultats analytiques. — Le but de ce travail étant d'établir l'existence de combinaisons définies et surtout de préciser leurs formules, j'ai préféré donner les résultats analytiques non pas en pourcentages, mais en molécules-grammes, ce qui met immédiatement en évidence les rapports stœchiométriques entre constituants.

On a considéré comme résultat d'analyse la moyenne de trois analyses concordantes.

Les résultats analytiques ont été représentés par des graphiques, soit dans un système de coordonnées triangulaires, soit dans un système de coordonnées rectangulaires.

Pour utiliser cette dernière représentation, j'ai rapporté les nombres de molécules-grammes de deux des constituants présents dans le prélèvement, à une molécule-gramme du troisième constituant qui, le plus souvent, a été l'anhydride sulfurique SO_3 ; les grandeurs portées suivant les axes sont alors les rapports : $\frac{\text{mol. CuO}}{1 \text{ mol. SO}_3}$ et $\frac{\text{mol. H}_2\text{O}}{1 \text{ mol. SO}_3}$.

3. — SPECTRE DE DIFFRACTION DE RAYONS X

Toute phase cristalline étant caractérisée par son spectre de diffraction de rayons X, le développement des techniques utilisant ce genre de spectre a fourni une méthode de choix pour suivre les phénomènes aboutissant à l'apparition de corps cristallisés, et, le cas échéant, pour identifier ces corps.

Le spectre donné par un mélange est constitué par la superposition des spectres de ses composants, ce qui permet de recouper les résultats trouvés par d'autres méthodes, et éventuellement de les compléter.

J'ai donc exécuté systématiquement les spectres de rayons X des diverses phases solides qui ont pu être préparées. Celles-ci ne se présentant que très rarement en gros cristaux, j'ai constamment utilisé pour leur identification, les spectres de diffraction de rayons X fournis par les poudres cristallines, suivant la méthode de Debye et Scherrer.

Appareillage. — L'installation de diffraction de rayons X que j'ai utilisée au laboratoire de M. le professeur Georges Urbain, à l'Institut de Biologie Physico-Chimique, est alimentée par un générateur de haute tension constante, pouvant fournir un courant de 100 m. A. sous une tension de 75 000 volts.

Le tube à rayons X est un tube démontable à anticathode interchangeable, pourvu de cinq fenêtres. Les chambres utilisées étaient soit des chambres semi-cylindriques de 66 mm. de rayon, soit une chambre cylindrique de 38 mm. 2 de rayon montée sur un cristallomètre pour études aux rayons X, permettant ainsi d'effectuer des mesures de précision.

Technique. — L'étude effectuée dans le présent travail portant sur des sels de cuivre, le choix d'une anticathode de cuivre était tout indiqué.

Le rayonnement émis par cette anticathode étant principalement constitué des deux radiations $K\alpha$ et $K\beta$ du cuivre, de longueurs d'ondes respectives : 1,54 Å et 1,39 Å, j'ai éliminé la radiation $K\beta$ en substituant aux fenêtres d'aluminium du tube à rayons X, des feuilles de nickel de 0 mm. 015 d'épaisseur. Dans ces conditions, le rayonnement sortant du tube ne se compose pratiquement que de la radiation $K\alpha$ du cuivre. Le limiteur que j'ai utilisé avec les chambres semi-circulaires était constitué par une fente de

2 mm. de longueur et de 0 mm. 2 de largeur et dans le cas de la chambre circulaire du cristallomètre par un trou cylindrique de 0 mm. 4 de diamètre.

La poudre cristalline était agglomérée sur un fil de verre, qu'on appelle « bâtonnet », à l'aide d'une colle anhydre, ou bien tassée dans un tube capillaire de Marck, lequel était ensuite scellé. Les sels de cuivre étant relativement peu absorbants, on observe fréquemment sur les spectres obtenus sans précautions, un dédoublement des raies voisines de la tache centrale, et provenant de l'absorption des rayons X par la partie centrale du bâtonnet. J'ai pu éviter cet inconvénient, en préparant des bâtonnets homogènes de la manière suivante : la substance à étudier est mise en pâte avec de la gomme adragante et un peu d'eau. Cette pâte est ensuite filée à la presse à sodium, puis mise à sécher. On réalise ainsi des bâtonnets homogènes, qui peuvent être de grande finesse en employant une filière de diamètre convenable.

Pour éviter les irrégularités provenant d'un défaut de broyage de la poudre cristalline, souvent impossible à éviter, un grand nombre de clichés ont été effectués en animant le bâtonnet d'un lent mouvement de rotation.

Temps de pose. — Les temps de pose utilisés avec les sels de cuivre étudiés, ont toujours été de l'ordre de 15 minutes lors de l'utilisation des chambres semi-circulaires et de une heure avec la chambre circulaire du cristallomètre, pour une intensité de 15 m. A. sous une tension de 60 KV.

Émulsions photographiques. — La sensibilité des émulsions photographiques dépendant de facteurs essentiellement différents lorsqu'il s'agit de lumière visible ou de rayons X, il est nécessaire d'employer des pellicules très sensibles à ces derniers.

On évite les phénomènes de parallaxe en utilisant comme support une pellicule de très faible épaisseur. Ces pellicules sensibles aux rayons X (Agfa Laue-film) sont émulsionnées sur les deux faces pour augmenter encore leur sensibilité,

présentent l'avantage de pouvoir être manipulées et développées en lumière brun-rouge.

Révéléateur. — L'examen des courbes de noircissement d'une émulsion donnée, sous l'effet de différents révélateurs pour une même durée d'exposition, montre que ce sont les révélateurs au métolhydroquinone qui conviennent le mieux. Ils fournissent en effet les images les plus vigoureuses et les plus contrastées, sans qu'il en résulte une diminution de la transparence des parties claires.

Développement et fixage. — Dans les conditions où j'ai opéré, et avec le révélateur utilisé, le développement complet demande 5 minutes, à 18°; le film est ensuite lavé dans une solution d'acide acétique à 2 o/o pour arrêter le développement et faciliter le fixage. Celui-ci est effectué ensuite en bain acide, ce qui augmente la transparence.

Interprétation des spectres. — L'interprétation des spectres de diffraction de rayons X a été limitée au calcul des distances réticulaires.

L'examen des spectres a été beaucoup facilité par l'enregistrement microphotographique (1).

4. MESURE DES SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées à la balance magnétique de Curie et Chêneveau, en prenant, le sel de Mohr comme corps de référence.

Les sels cuivriques sont tous paramagnétiques; leur susceptibilité est faible.

A partir des résultats obtenus en calculant la susceptibilité moléculaire (produit de la susceptibilité spécifique par la masse moléculaire) et en admettant l'additivité des suscepti-

(1) Celui-ci a été effectué obligeamment par M. Mathieu, auquel j'adresse ici mes plus vifs remerciements.

bilités moléculaires des constituants possibles du produit étudié, on peut s'assurer que l'on n'a pas affaire à un mélange de ces composants. Dans le cas d'un complexe on peut également obtenir des renseignements sur son état plus ou moins parfait. Généralement un état plus parfait du complexe se traduit par une diminution plus grande du paramagnétisme moléculaire, calculé additivement à partir des constituants.

5. PRÉPARATION DES PRODUITS UTILISÉS

Hydroxyde cuivrique. — Pour obtenir un hydroxyde cuivrique parfaitement défini, j'ai utilisé le procédé de préparation décrit par Péligot (19). Il consiste à traiter une solution aqueuse de sulfate cuivrique par un excès d'ammoniaque, juste suffisant pour dissoudre le précipité primitivement formé. La solution est alors refroidie au voisinage de 0° , puis additionnée par petites quantités d'une solution concentrée de soude. On obtient ainsi un précipité bleu d'hydroxyde cuivrique microcristallisé. Ce précipité est lavé par décantation à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus d'ions sulfuriques ; il est ensuite lavé à l'alcool, puis à l'éther et séché sous vide sans déshydratant. Le produit est une poudre bleu clair. La formule correspond bien à $(\text{HO})_2\text{Cu}$. Il fournit un diagramme de diffraction de rayons X caractéristique (planche I). Lorsque la préparation a été effectuée à basse température, en prenant les précautions indiquées, l'hydroxyde cuivrique peut se conserver très longtemps sans subir de déshydratation notable.

Hydroxyde de nickel. — On obtient l'hydroxyde de nickel en précipitant directement une solution de sel de nickel par un alcali fixe. Toutefois, le précipité gélatineux formé retient toujours des traces d'alcali et de l'acide du sel de nickel employé. Ces impuretés ne peuvent pas être enlevées

malgré des lavages prolongés. Pour obtenir un hydroxyde de nickel pur, j'ai utilisé la méthode donnée par Péligré pour la préparation de l'hydroxyde cuivrique. L'hydroxyde de nickel $(\text{HO})_2\text{Ni}$, est une poudre vert-pomme, il est micro-cristallisé et fournit un spectre de diffraction de rayons X caractéristique.

6. MÉTHODES DE DOSAGE

Dosage de l'ion sulfurique. — Le dosage des ions sulfuriques a été effectué par la méthode classique sous forme de sulfate de baryum, directement sur les solutions de sulfate de cuivre. Quant aux sulfates basiques insolubles, ils ont été mis en solution en les dissolvant dans la quantité juste nécessaire d'acide chlorhydrique, puis la précipitation du sulfate de baryum a été effectuée normalement. J'ai vérifié par examen au spectrographe que le précipité de sulfate de baryum ne retenait pas de cuivre.

Dosage de l'ion cuivrique. — Les sulfates basiques ont été mis en solution en les dissolvant dans la quantité juste nécessaire d'acide nitrique, puis le cuivre a été dosé par voie électrolytique. Ces électrolyses sont effectuées, comme il est classique, en milieu acide, pour éviter l'hydrolyse du sulfate cuivrique et la précipitation d'oxyde cuivreux dans les dépôts.

Bien que le cuivre soit un des métaux les plus faciles à doser par électrolyse et que de nombreux travaux aient été consacrés à ce dosage, les conditions dans lesquelles il faut se placer ne sont qu'arbitrairement indiquées et il arrive souvent que l'on obtienne des résultats aberrants, lorsque l'on s'écarte des concentrations moyennes. M. Hollard (20) a fait remarquer, à la suite d'étude sur la conductibilité des mélanges $\text{SO}_4\text{H}_2 - \text{SO}_4\text{Cu}$, que pour des solutions renfermant 2-3 o/o d'acide sulfurique, la conductivité reste con-

stante quelle que soit la quantité de sulfate cuivrique qu'elles renferment. Il nous a donc semblé convenable, à M. Pierre Urbain et à moi-même, de choisir ces conditions pour le dosage micro-électrolytique des traces de cuivre (une acidité plus grande peut devenir nuisible par suite de la dépolarisation de l'hydrogène). Pour la macro-électrolyse, les conditions d'acidité indiquées par les nombreux auteurs qui se sont occupés du dosage électrolytique du cuivre étant excessivement variables, j'ai préféré adopter cette même concentration en acide sulfurique de 2-3 o/o, qui nous avait donné de bons résultats en micro-électrolyse. On obtient dans ces conditions d'acidité, des dépôts de cuivre quantitatifs, d'une très bonne adhérence et exempts d'oxyde cuivreux, comme il nous a été possible de le vérifier par un examen aux rayons X (planche I).

CHAPITRE II

ÉTUDE DU SYSTÈME SO_3 — CuO — H_2O

Depuis la découverte des sulfates basiques de cuivre par Proust (8) en 1800, le nombre des composés de ce type qui ont été décrits s'est considérablement accru. Bien que ces produits basiques aient été obtenus dans des conditions expérimentales souvent identiques, les formules qui leur ont été attribuées par les divers auteurs sont des plus diverses. Presque toutes ont d'ailleurs été successivement contestées. Pour abrégér l'histoire de cette question, je me contenterai de donner dans un tableau (tableau I), lui-même résumé, un aperçu des résultats obtenus par les principaux expérimentateurs.

Les premiers travaux systématiques sur les sels basiques en général et sur ceux du cuivre en particulier, ont été effectués par M. Sabatier et son école.

M. Sabatier (1, 29) a montré que les solutions aqueuses de sulfate cuivrique, renfermant moins d'un atome-gramme de cuivre par litre, réagissent sur l'oxyde cuivrique, l'hydroxyde cuivrique et sur l'oxyde brun (qu'il considérait comme un oxyde tétra-cuivrique et qu'il formulait $3\text{CuO} \cdot (\text{HO})_2\text{Cu}$ ou $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$) en donnant une poudre amorphe vert pâle, qui est un sel basique de cuivre $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Il l'a appelé sulfate tétra-cuivrique, et l'a considéré comme dérivé de l'oxyde tétra-cuivrique, d'après lui la formule $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lui conviendrait, ou mieux encore : $(\text{Cu}_4\text{O}_3)\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Ce sulfate tétra-cuivrique fixerait au sein d'une solution saturée de sulfate cuivrique une molécule supplémentaire de ce sel en se transformant en un nouveau sel basique de cuivre cristallisé de formule : $2\text{SO}_3 \cdot 5\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

TABLEAU I. — RÉSUMÉ SYNOPSIS DES TRAVAUX ANTERIEURS

Action des solutions aqueuses de sulfate cuivrique sur l'oxyde ou l'hydroxyde cuivrique.

Auteur	Action sur	Concen- tration	Durée	Tempé- rature	Remarques	Formule attribuée
Leblanc (21) . . .	CuO	saturé			sous pression	$2\text{SO}_3 \cdot 7\text{CuO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Pronst (22) . . .	HO_2Cu ; $(\text{O})_2\text{Cu}$					$2\text{SO}_3 \cdot 7\text{CuO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Thomson (23) . . .	CuO				sous pression	$2\text{SO}_3 \cdot 7\text{CuO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Huefeld (24) . . .	CuO				sous pression	$2\text{SO}_3 \cdot 7\text{CuO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Kühn (25) . . .	$(\text{HO})_2\text{Cu}$					$\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Friedel (26) . . .	CuO				tube scellé	$\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Roucher (27) . . .	CuO				sous pression	$6\text{SO}_3 \cdot 17\text{CuO}$
Althanasesco (28) . . .	$(\text{HO})_2\text{Cu}$					$7\text{SO}_3 \cdot 18\text{CuO} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$
Meunier (29) . . .	CuO				tube scellé	$\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Sabatier (1, 30) . . .	$\text{CuO} \cdot \text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$; $(\text{HO})_2\text{Cu}$	$< 1 \text{ mol.}$ gr. par litre				$2\text{SO}_3 \cdot 7\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Foerster (31) . . .	$\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	saturé				$\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Recoura (3) . . .	CuO					$2\text{SO}_3 \cdot 5\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Bell et Taber (32) . . .	$(\text{HO})_2\text{Cu}$		2 mois plus, sem. .88 jours	25°		sulfate basique vert
Young et Stearn (33) . . .	CuO		22 » 15 »	25° 37°5 50°		solution solide
Balta de Cela (34) . . .	$\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{OH})_2$					cristaux mixtes
Kruger (35) . . .	$(\text{HO})_2\text{Cu}$					$\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO}$
Britton (36) . . .	CuO ; $(\text{HO})_2\text{Cu}$					$2\text{SO}_3 \cdot 8\text{CuO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Bell et Murphy (37) . . .	CuO					$\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Fowles (38) . . .	$(\text{HO})_2\text{Cu}$		6 jours	25° 100°		$\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Benrath (6) . . .	$(\text{HO})_2\text{Cu}$					$\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Posnjak et Tunell (39) . . .	CuO ; $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			50° 100° 200°		$\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $2\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ces résultats ont été contestés depuis par divers auteurs, appliquant la méthode des restes et celle des isothermes de solubilité. Cependant, ces auteurs sont le plus souvent en désaccord.

Ainsi, Bell et Taber (32) concluent qu'à 25° il n'y aurait pas formation de composé défini, mais bien d'une solution solide, dont la composition varierait d'une manière continue entre $2\text{SO}_3 \cdot 5\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

C'est à une conclusion analogue que sont arrivés Joung et Stearn (33) par l'étude du système $\text{SO}_3 - \text{CuO} - \text{H}_2\text{O}$, entre 25° et 50°. Il se formerait des cristaux mixtes, dont la composition varierait entre certaines limites. Le produit le plus stable serait le plus basique et correspondrait comme composition à $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les autres sulfates basiques, en particulier le sel $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ qui a été retrouvé par plusieurs auteurs (voir tableau I), ne seraient que des mélanges du sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de l'hydroxyde cuivrique.

Par contre, Britton (36), à 25° retrouve le sel basique de Sabatier ($\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), et conclut que c'est le seul sel qui puisse exister à la température envisagée, en équilibre avec des solutions de sulfate cuivrique renfermant de 0 à 9,33 o/o SO_3 . Tous les autres sulfates basiques, en particulier le deuxième sulfate basique de Sabatier ($2\text{SO}_3 \cdot 5\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et l'un des sulfates basiques de Krüger (35) ($\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ne seraient que des mélanges du sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec du sulfate cuivrique normal.

Par la suite, Bell, en collaboration avec Murphy (37), a reconnu dans son travail précédent une cause d'erreur, qui résultait de ce que l'équilibre n'était pas atteint au moment de ses analyses. De leurs nouvelles recherches, effectuées cette fois à 100°, ces auteurs concluent (par analyse directe, la méthode des restes leur donnant un faisceau de droites de convergence trop aiguës) à l'existence du premier composé défini de Sabatier : $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Fowles (38) a repris les études des auteurs précédents. Il envisage dans la formation des sels basiques de cuivre plusieurs réactions simultanées :

a) l'action directe de l'hydroxyde cuivrique sur une solution de sulfate cuivrique conduirait à un sulfate basique, dont la composition correspondrait au rapport $\frac{\text{CuO}}{\text{SO}_3} = 3,8$;

b) il se formerait également un sel basique, $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par suite de l'hydrolyse des solutions de sulfate cuivrique ;

c) les deux sels basiques précédents se transformeraient en des produits de moins en moins solubles, et

d) le sel le plus basique ($\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) donnerait le sel moins basique ($\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sous l'action du sulfate cuivrique à froid.

On peut reprocher à ces réactions théoriques d'être bien compliquées. L'auteur apporte peu d'arguments convaincants. Aussi ces résultats ont-ils été critiqués par Britton (40).

Enfin, Posnjak et Tunell (39) ont effectué l'étude du système $\text{SO}_3 - \text{CuO} - \text{H}_2\text{O}$ aux températures de 50° , 100° et 200° , et ils concluent à l'existence des trois sels basiques suivants :



A la température de 50° , les deux premiers existeraient seuls ; ces trois sels basiques pourraient coexister à 100° , et seulement le deuxième à 200° .

Devant la diversité des résultats obtenus par tous les auteurs précédents, j'ai repris l'étude des sulfates basiques de cuivre (41, 42, 43, 44), en vérifiant leur individualité chimique à l'aide des spectres de diffraction de rayons X, ainsi que par des mesures de susceptibilité magnétique. J'ai déterminé leurs domaines d'existence par la méthode des isothermes de solubilité et leur composition chimique par

la méthode des restes, ainsi que par l'analyse directe, lorsque cela était possible.

Comme la principale difficulté dans ces recherches est de s'assurer que l'équilibre du système est bien atteint, j'ai vérifié, ainsi que je l'ai dit, que la composition de la phase solide et de la phase liquide ne variait plus au moment où les analyses devaient être effectuées. Mais, en outre, j'ai réalisé les différents systèmes $\text{SO}_3 - \text{CuO} - \text{H}_2\text{O}$ de quatre manières différentes, c'est-à-dire :

1° *Action de l'hydroxyde cuivrique sur les solutions de sulfate cuivrique.*

2° *Action de l'oxyde sur les solutions de sulfate cuivrique ;*

3° *Action de l'hydroxyde sur les solutions d'acide sulfurique ;*

4° *Action de l'oxyde sur les solutions d'acide sulfurique.*

Toutes ces réactions ont été étudiées à 22° ; j'ai en outre étudié la troisième et la quatrième à 100° également.

Enfin, 5° j'ai fait réagir divers oxydes, hydroxydes et carbonates métalliques, sur des solutions de sulfate cuivrique.

J'ai pu constater que les réactions sont plus rapides avec l'hydroxyde bleu qu'avec l'oxyde anhydre.

Ainsi qu'on verra, les résultats obtenus ont été les mêmes dans tous les cas, ce qui confirme mes conclusions.

I. — ACTION DES SOLUTIONS AQUEUSES DE SULFATE CUIVRICQUE SUR L'HYDROXYDE CUIVRICQUE ÉTUDE DU SYSTÈME A 22°

Cinq grammes d'hydroxyde cuivrique ont été placés dans 100 cm^3 de sulfate cuivrique à diverses concentrations, à la température de 22° . Lorsque l'équilibre est atteint, dans les conditions indiquées plus haut, les deux phases sont séparées par filtration. Des prélèvements sont effectués sur chaque phase ; ils sont pesés et analysés.

TABLEAU II
Système $\text{SO}_3 - \text{CuO} - \text{H}_2\text{O}$ à 22°

Phase liquide				Reste		Phase solide
SO_3 o/o	CuO o/o	H_2O o/o	$\frac{\text{mol. CuO}}{1 \text{ mol. SO}_3}$	$\frac{\text{mol. H}_2\text{O}}{1 \text{ mol. SO}_3}$	$\frac{\text{mol. CuO}}{1 \text{ mol. SO}_3}$	
5,80	5,72	88,47	0,99 ₅	67,8 ₀	2,96 ₁	$\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
5,65	5,58	88,77	0,99 ₃	69,8 ₈	2,84 ₆	»
2,43	2,38	95,19	0,98 ₅	174,2	2,79 ₉	»
2,30	2,25	95,45	0,98 ₄	184,7	2,86 ₈	»
1,84	1,80	96,36	0,98 ₄	233	2,95 ₂	»
1,55	1,52	96,93	0,98 ₆	278	3,05 ₇	»
1,24	1,22	97,54	1,00 ₃	350	2,93 ₀	»
0,52	0,50	98,98	0,96 ₁	842	3,09 ₈	»

La composition de la phase liquide est déterminée par l'analyse directe et celle de la phase solide par la méthode des restes, en dosant le cuivre par électrolyse, l'anhydrique sulfurique par gravimétrie sous forme de sulfate de baryum et l'eau par différence.

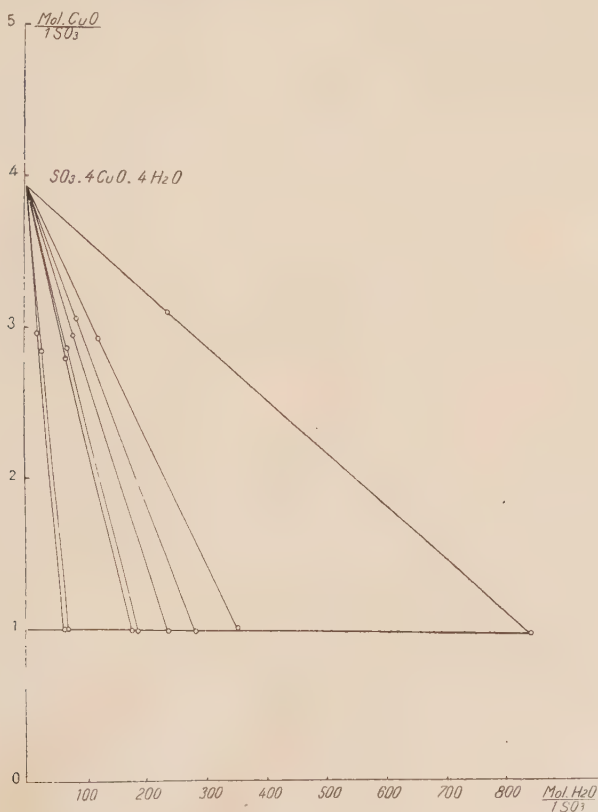


Fig. 2. — Système $SO_3 - CuO - H_2O$ à 22° .

Les résultats des analyses (voir tableau II) reportés sur un diagramme rectangulaire (fig. 2) suivant des conventions indiquées plus haut, permettent de tracer un faisceau dont le point de concours, aux erreurs d'expérience près,

a des coordonnées qui fixent un rapport stœchiométrique $\frac{\text{CuO}}{\text{SO}_3}$ égal à 4, lorsque la concentration initiale des solutions de sulfate cuivrique est supérieure à 0,25 mol.-g. par litre. Dans ces conditions expérimentales, la transformation de l'hydroxyde est complète.

L'étude de la diffraction de rayons X par les produits solides montre que le spectre (voir planche II) ne varie pas dans la zone de concentration correspondant au faisceau obtenu, que les clichés soient effectués avec le sel basique imprégné d'eaux-mères, ou simplement séchés à l'air.

TABLEAU III

Analyse directe du sel basique obtenu par action de l'hydroxyde sur les solutions de sulfate à 22°.

o/o en poids				Nombre de molécules		
SO ₃ .	17,35	17,21	17,11	I	I	I
CuO . . .	67,70	68,01	68,21	3,93	3,99	4,02
H ₂ O . . .	14,95	14,78	14,68	3,84	3,84	3,83
Formule déduite : SO ₃ .4CuO.4H ₂ O						

L'analyse directe (tableau III) du produit séché à l'air, confirme les résultats obtenus par la méthode des restes en ce qui concerne le rapport $\frac{\text{CuO}}{\text{SO}_3}$. Elle donne en outre, un rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SO}_3}$ égal à 4, ce que la méthode des restes ne permettait pas de déterminer avec certitude. Il s'agit donc bien d'un produit défini, dont la formule est SO₃.4CuO.4H₂O.

Les résultats que l'on peut déduire de cette étude sont les suivants :

1° A la température de 22°, l'action de l'hydroxyde bleu, conduit bien au sel basique de Sabatier SO₃.4CuO.4H₂O (41).

2° L'équilibre entre le sulfate normal, le sulfate basique et l'hydroxyde bleu s'établit d'autant plus vite que la concentration de la solution de sulfate est plus grande. Pour les solutions renfermant environ 0,25 mol.-g. de sulfate de cuivre par litre, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre est de 3 jours. Pour les solutions concentrées de sulfate cuivrique 12 heures suffisent.

TABLEAU IV

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.*

d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.
6,7 ₂	m.	2,5 ₉	T. F.	1,7 ₄	T. F.	1,3 ₃	t. f.
6,1 ₆	F.	2,4 ₅	f.	1,7 ₂	t. f.	1,3 ₅	t. f.
5,6 ₄	m.	2,3 ₈	f.	1,6 ₈	f.	1,3 ₂	f.
5,2 ₀	F.	2,2 ₇	f.	1,6 ₄	f.	1,2 ₉	f.
4,8 ₅	t. f.	2,1 ₉	m.	1,6 ₀	m.	1,1 ₀	t. f.
4,0 ₁	m.	2,1 ₄	f.	1,5 ₇	m.	1,0 ₆	t. f.
3,8 ₅	T. F.	2,0 ₉	f.	1,5 ₅	m.	1,0 ₂	t. f.
3,2 ₃	F.	2,0 ₂	f.	1,4 ₈	m.	1,0 ₁	t. f.
2,8 ₉	m.	1,9 ₆	m.	1,4 ₄	t. f.	0,9 ₉	t. f.
2,6 ₃	F.	1,8 ₉	t. f.	1,4 ₃	f.		
2,6 ₉	m.	1,8 ₃	m.	1,4 ₁	f.		

3° La phase liquide en équilibre avec le sulfate basique a toujours une réaction acide. Le rapport $\frac{\text{SO}_3}{\text{CuO}}$ correspondant était toujours légèrement supérieur à 1.

Le sulfate basique de cuivre $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, est une poudre vert pâle, microcristalline, fournissant un spectre de diffraction de rayons X caractéristique (voir tableau IV et planche II). Comme tous les sels cuivriques, le sulfate basique est paramagnétique. Sa susceptibilité spécifique est $\chi = 11,5 \cdot 10^{-6}$ à 17°. Le calcul de la susceptibilité moléculaire $\chi \text{ mol.} = 5,408,91 \cdot 10^{-6}$, montre que la valeur obtenue ne peut pas être considérés comme résultant de l'addition

des susceptibilités moléculaires des divers constituants possibles, et ceci confirme à nouveau qu'il s'agit bien d'un produit défini ayant une existence propre (42).

Le sulfate $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est insoluble dans l'eau, et il peut être lavé abondamment sans subir de modification, ce qui est intéressant pour son analyse.

Il est très stable à l'air à toute température inférieure à 150° , ainsi que dans le vide phosphorique.

Par chauffage à la température de 150° , ce sulfate basique de cuivre perd exactement une molécule d'eau (voir tableaux V, VI et VII). Toutefois il est remarquable que le spectre de diffraction de rayons X du produit obtenu reste identique à celui du produit initial (voir planche II). Naturellement, toutes les précautions avaient été prises afin d'éviter une réhydratation du produit pendant la pose roentgénographique. Ce point sera examiné plus loin en détail.

TABLEAU V

*Variation du poids du $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
en fonction du temps à 150° .*

Heures	Expérience n° 1	Expérience n° 2
0	3.6421	2.9358
1	3.6380	2.9305
3	3.6380	2.9299
6	3.6102	2.9005
10	3.5780	2.8752
22	3.5364	2.8460
25	3.5027	2.8179
31	3.4989	2.8170
50	3.4972	2.8169

TABLEAU VI

Perte en poids du : $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à 150° .

	Exp. 1	Exp. 2
Pour cent	3,98	4,05
En mol. H_2O pour 1 mol. $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,04	1,06

TABLEAU VII

Analyse directe du produit obtenu par chauffage du sel
 $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à 150° .

o/o en poids				Nombre de molécules		
SO_3 . .	17,50	17,57	17,75	1	1	1
CuO . .	70,39	70,25	70,25	4,05	4,03	3,99
H_2O . .	12,11	12,18	12,00	3,08	3,09	3,01
Formule déduite : $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$						

Ainsi qu'on vient de le voir, les résultats précédents ont été obtenus en donnant à la solution aqueuse de sulfate cuivrique une concentration telle, que la quantité de sulfate est largement suffisante pour produire la transformation totale de l'hydroxyde cuivrique utilisé.

Si la concentration de la solution de sulfate cuivrique est insuffisante, la transformation de l'hydroxyde cuivrique n'est pas complète et l'on obtient un mélange de sel basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et de l'hydroxyde cuivrique non transformé, ainsi qu'en témoignent les spectres de diffraction de rayons X, sur lesquels on retrouve les raies caractéristiques du sulfate basique et celles de l'hydroxyde cuivrique. D'ailleurs, si l'on ne prend pas soin d'agiter la solution de sulfate cuivrique en contact avec l'hydroxyde, le solide en équilibre avec la

solution apparaît comme formé de deux couches : la couche inférieure, bleu pâle, est l'hydroxyde cuivrique, la couche supérieure, vert pâle, est le sel basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La solution surnageante devient, en outre, incolore, par suite de la disparition du sulfate de cuivre dissous.

Inversement, lorsque l'on fait agir sur l'hydroxyde une solution presque saturée de sulfate cuivrique, le sel basique obtenu est souillé de cristaux de sulfate cuivre pentahydraté, ainsi que le montrent les spectres de diffraction de rayons X. Par lavage à l'eau, le sulfate basique peut être débarrassé du sulfate cuivrique absorbé. Il n'est donc pas possible de confirmer l'existence du sel basique $2\text{SO}_3 \cdot 5\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, qui avait été décrit comme se formant par action des solutions concentrées de sulfate de cuivre sur le premier sel basique de Sabatier ($\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

II. — ACTION DES SOLUTIONS AQUEUSES DE SULFATE CUIVRIQUE SUR L'OXYDE ANHYDRE. ÉTUDE DU SYSTÈME A 22°.

Dans un travail récent, Fowles (38) indique que les sels basiques obtenus diffèrent suivant que l'on fait agir l'hydroxyde bleu, l'oxyde anhydre ou l'oxyde brun, sur les solutions de sulfate cuivrique.

Dans le premier cas, il se formerait $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dans le second on obtiendrait un autre sulfate basique : $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et dans le troisième un mélange : $\text{SO}_3 \cdot 3,5\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de deux sulfates basiques précédents.

J'ai repris (40) cette étude en suivant la méthode appliquée précédemment à l'hydroxyde cuivrique. Les résultats obtenus sont les mêmes que ceux que j'ai indiqués auparavant ; l'équilibre est seulement plus lent à s'établir avec l'oxyde anhydre qu'avec l'hydroxyde bleu.

Je signalerai encore que l'action de l'oxyde brun dit « tétra-cuivrique » m'a toujours donné les mêmes résultats que l'action de l'oxyde ou de l'hydroxyde cuivrique. Ce résultat

était d'ailleurs à prévoir, puisque l'oxyde brun tétracuvrique n'a pas d'existence propre, ainsi que l'ont montré MM. Champetier et Thuau (45), et qu'il s'agit d'un mélange d'oxyde anhydre et d'hydroxyde cuivrique.

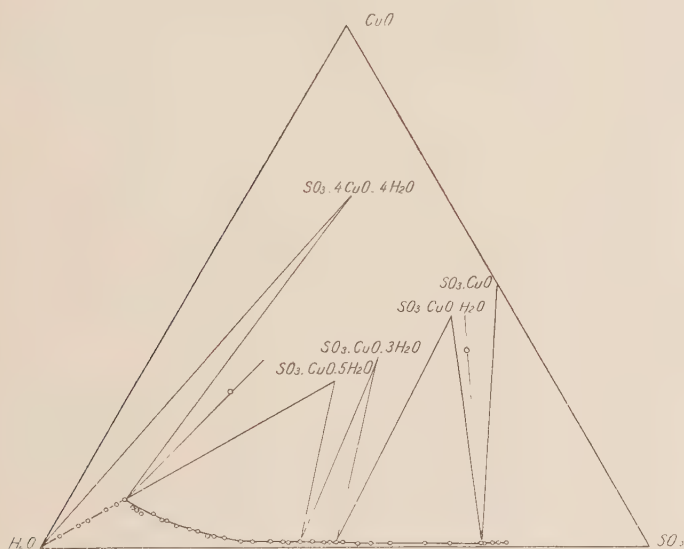


Fig. 3. — Système SO_3 — CuO — H_2O à 22° .

III et IV. — ACTION DES SOLUTIONS D'ACIDE SULFURIQUE SUR L'OXYDE OU L'HYDROXYDE CUIVRIQUE.

Dans les recherches précédentes, le système SO_3 — CuO — H_2O a été réalisé en faisant agir une solution aqueuse de sulfate de cuivre sur un oxyde de cuivre. C'est le procédé qui a été le plus généralement employé pour préparer les sels basiques de cuivre ou des autres métaux. Cette méthode offre pourtant l'inconvénient, de fournir uniquement les compositions pour lesquelles le radical acide SO_3 est en défaut par rapport à l'oxyde cuivrique CuO .

Pour que l'étude soit complète, il est nécessaire de réaliser aussi les compositions correspondant à un excès d'acide. En outre, les équilibres réalisés par action des oxydes sur les solutions de sulfates sont longs à s'établir ainsi qu'on l'a déjà indiqué, et il en est résulté, pour plusieurs auteurs, des interprétations erronées. Il était donc intéressant de réaliser directement, par action de l'acide sulfurique sur l'oxyde cuivrique, non seulement les compositions qui correspondent à un excès d'oxyde, mais aussi celles qui présentent un excès d'acide afin d'étendre l'étude précédente et de la confirmer.

Comme ci-dessus, j'ai réalisé les diverses compositions du système $\text{SO}_3 - \text{CuO} - \text{H}_2\text{O}$, soit par action de l'acide sulfurique en solution plus ou moins concentrée sur l'oxyde cuivrique anhydre, soit sur l'hydroxyde cuivrique, qui réagit plus rapidement. J'ai poussé l'étude du système ternaire au delà de la zone correspondant aux sels basiques, jusqu'au domaine d'existence du sulfate cuivrique anhydre et de ses hydrates. J'ai également complété l'étude analytique des divers systèmes, par l'examen des phases solides aux rayons X.

A. *Etude du système à 22°*. — L'examen des résultats qui figurent dans le tableau VIII, montre qu'en faisant varier la composition globale du système ternaire $\text{SO}_3 - \text{CuO} - \text{H}_2\text{O}$ dans des limites très larges, il n'a pas été possible de mettre en évidence, à la température de 22°, l'existence d'un autre sulfate basique que celui de la formule $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, qui avait été définie dans la première partie de ce travail.

J'ai naturellement retrouvé dans les solutions de plus en plus fortement acides, les domaines d'existence successifs du penta, du tri, du mono-hydrate de sulfate de cuivre, puis du sulfate cuivrique anhydre lui-même (voir fig. 3).

B. *Etude du même système à 100°*. — L'étude du système ternaire $\text{SO}_3 - \text{CuO} - \text{H}_2\text{O}$ à 22° n'ayant donné, comme il vient d'être indiqué, qu'un seul sulfate basique de cuivre, il

TABLEAU VIII
SYSTÈME $\text{SO}_3\cdot\text{CuO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 22°.

Phase liquide			Reste			Phase solide
CuO o/o	SO ₃ o/o	H ₂ O o/o	CuO o/o	SO ₃ o/o	H ₂ O o/o	
1,68	1,82	96,50	30,25	7,95	61,80	SO ₃ ·4CuO·4H ₂ O
1,67	1,79	96,54	29,73	8,53	61,83	»
1,69	1,79	96,52	29,98	8,42	61,60	»
3,69	3,79	92,52	30,92	9,76	59,32	»
3,68	3,78	92,54	30,87	9,29	59,84	»
3,66	3,77	92,57	31,12	8,98	59,90	»
5,07	5,16	89,77	32,30	9,68	58,02	»
5,05	5,15	89,80	32,42	9,73	57,85	»
5,06	5,20	89,74	32,16	9,82	58,02	»
7,04	7,19	83,77	31,87	10,75	57,38	»
7,05	7,22	85,73	31,97	10,52	57,51	»
7,11	7,29	85,60	32,00	10,58	57,42	»
8,12	8,20	83,68	32,16	11,50	56,34	»
8,14	8,28	83,58	33,00	11,38	55,62	»
8,30	8,43	83,27	32,23	11,63	55,14	»
8,77	8,94	82,29	29,87	15,89	54,24	SO ₃ ·4CuO·4H ₂ O + SO ₃ ·CuO·5H ₂ O
8,77	8,90	82,33	29,99	16,02	53,99	»
8,77	8,93	82,30	30,17	16,33	53,50	»
7,59	10,95	81,46	29,87	26,20	44,93	SO ₃ ·CuO·5H ₂ O
7,87	11,32	80,91	29,98	26,22	43,80	»
7,26	12,03	80,71	30,12	26,07	43,81	»
6,53	13,21	80,26	23,08	25,49	51,43	»
5,72	15,23	79,05	23,52	26,62	49,86	»
5,21	17,07	77,72	21,03	25,89	53,08	»
4,92	17,54	77,54	21,47	26,42	52,11	»
4,08	20,09	75,83	22,24	27,61	50,15	»
3,54	22,54	73,92	22,55	28,49	48,96	»
3,07	24,26	72,67	21,02	28,89	50,09	»
2,49	26,31	71,20	21,93	30,07	48,00	»
2,09	27,54	70,37	20,97	30,52	48,51	»
1,79	28,62	69,59	22,02	30,73	47,25	»
1,29	32,21	66,50	21,04	31,99	46,97	»
1,26	34,26	64,48	20,48	32,73	46,79	»
1,26	37,36	61,38	20,25	34,18	45,57	»
1,24	39,29	59,47	20,47	34,58	44,95	»
1,23	40,25	58,52	20,52	34,62	44,86	»
1,19	42,13	56,68	19,25	36,03	44,72	»
1,17	42,25	56,58	19,37	36,21	44,42	»
1,12	44,08	54,80	21,53	40,07	38,40	SO ₃ ·CuO·3H ₂ O
0,82	45,16	54,02	20,46	40,73	38,81	»
0,79	46,61	52,60	20,97	41,19	37,84	»
0,73	48,31	50,96	22,52	41,62	35,86	»
0,75	49,02	50,23	25,62	47,12	27,26	SO ₃ ·CuO·H ₂ O
0,09	51,52	48,39	27,03	47,61	25,36	»
0,08	54,22	45,70	25,98	48,83	25,19	»
0,09	57,28	42,63	29,42	47,87	22,71	»
0,07	63,34	36,59	26,88	51,93	21,19	»
0,06	67,49	32,45	28,47	53,02	18,51	»
0,09	72,00	28,91	37,79	50,86	11,35	SO ₃ ·CuO·H ₂ O + SO ₃ ·CuO
0,12	72,52	27,36	29,21	59,32	11,47	SO ₃ ·CuO
0,13	74,02	25,85	28,63	59,80	11,57	»
0,11	75,29	24,60	27,68	60,89	11,43	»
0,19	76,52	23,29	28,84	61,47	9,69	»

Il correspond (voir tableau IX) à la formule $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et possède un domaine d'existence assez étendu. Ce sel basique ($\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est comme le sel $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, vert pâle, microcristallin et fournit un spectre de diffraction de rayons X caractéristique (voir tableau X et planche II). Il est très stable à l'air, à toute température inférieure à 150° , ainsi que dans le vide phosphorique. Il n'est pas modifié par l'action de l'eau.

Par contre, il ne m'a pas été possible de retrouver le sel basique $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ décrit par Posnjack et Tunell.

Si l'on rapporte toutefois au travail de ces auteurs, on constate que ce sel n'a été décrit par eux que dans un domaine d'existence excessivement restreint (solutions renfermant de 21,44 à 21,74 o/o SO_3 et de 21,07 à 21,37 o/o CuO); sa composition n'a été déterminée que pour une seule composition du système ternaire. Il est alors impossible de justifier son existence par la méthode des restes, comme les auteurs précités paraissent l'avoir fait. Il est encore à signaler que l'étude aux rayons X de la phase correspondant au système ternaire en question, ne m'a donné que le spectre du sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

TABLEAU X

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.*

d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.
5,8 ₉	f.	2,6 ₈	F.	1,9 ₈	t. f.	1,4 ₁	f.
5,3 ₂	f.	2,5 ₆	T. F.	1,9 ₄	t. f.	1,3 ₂	m.
4,8 ₀	F.	2,5 ₁	t. f.	1,9 ₀	t. f.	1,2 ₉	m.
4,5 ₁	t. f.	2,4 ₉	t. f.	1,8 ₂	t. f.	1,1 ₁	f.
3,7 ₇	t. t.	2,3 ₂	t. f.	1,6 ₅	m.	1,0 ₇	t. f.
3,5 ₉	F.	2,2 ₇	t. f.	1,5 ₈	f.	1,0 ₆	t. f.
3,4 ₀	t. f.	2,1 ₄	T. F.	1,5 ₇	f.	0,9 ₉	t. f.
3,0 ₉	t. f.	2,0 ₈	t. f.	1,5 ₄	m.	0,9 ₈	t. f.
3,0 ₀	t. f.	2,0 ₇	t. f.	1,4 ₉	m.		
2,7 ₆	t. f.	2,0 ₁	t. f.	1,4 ₅	m.		

V. - ACTION DES SOLUTIONS AQUEUSES DU SULFATE CUIVRIQUE SUR QUELQUES OXYDES, HYDROXYDES ET CARBONATES METALLIQUES.

Les études de MM. Sabatier et Mailhe, ont montré que l'action d'un oxyde, d'un hydroxyde ou d'un carbonate métallique sur une solution saline d'un autre métal, conduit le plus souvent à la formation de *sels basiques mixtes*, c'est-à-dire de produits renfermant dans leurs formules dualistiques, pour un même radical acide, à la fois les oxydes des deux métaux.

Il a été ainsi possible à ces deux auteurs de préparer un nombre considérable de produits. Cependant, Mailhe (46) (voir tableau XI) a indiqué que l'action de l'oxyde NiO , de l'hydroxyde $(\text{HO})_2\text{Ni}$ ou du carbonate de nickel sur les solutions de sulfate cuivrique, ne donne pas lieu à la formation de sels basiques mixtes, mais bien à du sulfate basique de cuivre. Il s'agit encore d'après cet auteur du composé $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Il était intéressant, là encore, de vérifier par l'étude des spectres de diffraction de rayons X, s'il s'agissait bien du produit obtenu dans les études précédentes.

Toutefois, dans ce cas, l'analyse paraît suffire à fixer l'individualité du sel obtenu. En particulier, le nickel passe entièrement en solution sous forme de sulfate; il n'en reste pas dans le sulfate basique obtenu une quantité suffisante pour qu'elle puisse être décelée à l'aide du réactif de Tschugayeff (1).

Les spectres de diffraction de rayons X des produits obtenus en faisant réagir l'oxyde, l'hydroxyde et le carbonate de nickel sur les solutions de sulfate cuivrique, ont été dans tous les cas les mêmes que ceux qui avaient été obtenus en faisant réagir le sulfate de cuivre ou l'acide sulfurique à

(1) Solution alcoolique de diméthylglyoxime.

TABLEAU XI

RÉSUMÉ SYNOPTIQUE DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

Action des solutions aqueuses de sulfate cuivrique sur divers oxydes, hydroxydes et carbonates métalliques.

Auteur	Action sur	Concentration	Durée	Température	Remarques	Formule attribuée
Berthollet (47)	ZnO			ébullition		$\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Brunner (48)	ZnO			ébullition		$3\text{SO}_3 \cdot 8\text{CuO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Becquerel (49)	CO_3Ca					Brochantite
Reindel (50)	ZnO					$\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Mailhe (51)	HgO		6 mois			Quantité insuffisante pour analyse
Mailhe (46)	$\text{NiO} ; (\text{HO})_2\text{Ni} ; \text{CO}_3\text{Ni}$					$\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kruger (33)	MgO					$\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

froid sur l'oxyde ou l'hydroxyde de cuivre. C'est toujours le composé $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui a été obtenu en faisant agir sur les solutions de sulfate cuivrique le carbonate de cuivre ou le carbonate de calcium, ainsi que le montre l'étude aux rayons X (42).

Cette dernière, qui n'avait pour objet que de confirmer les résultats de Mailhe, a cependant eu, en outre, l'intérêt suivant : le spectre de diffraction de rayons X du sel basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (planche II) renferme un certain nombre de raies qui appartiennent également au spectre de l'hydroxyde cuivrique (planche I), bien que les rapports d'intensité de ces raies ne soient pas les mêmes pour les deux composés. Ce fait est assez gênant, lorsque le sel $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été préparé par l'action des solutions aqueuses de sulfate de cuivre ou de l'acide sulfurique dilué sur l'hydroxyde cuivrique. En effet, on pourrait supposer que ces raies communes proviennent de la présence d'une certaine quantité d'hydroxyde cuivrique non transformé. Celui-ci se trouverait alors mélangé à un sulfate basique dont la formule, déterminée par analyse, pourrait n'être pas $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Cette ambiguïté a été levée en grande partie en préparant le sel basique par action des solutions aqueuses de sulfate de cuivre ou d'acide sulfurique sur l'oxyde cuivrique anhydre. Il faudrait admettre alors une réhydratation de cet oxyde, pour que les raies communes soient dues à de l'hydroxyde de cuivre mélangé au sel basique.

Mais le sel basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, préparé par tous les autres procédés qui viennent d'être décrits, c'est-à-dire à l'aide des oxydes de nickel ou des carbonates de nickel, de cuivre ou de calcium, a donné également un spectre de diffraction de rayons X qui renferme encore ces mêmes raies. Elles ont les mêmes intensités dans tous les clichés, ainsi que l'a montré l'étude micro-photométrique. Il est ainsi démontré que les raies communes que l'on trouve dans le spectre du sel basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et dans celui de l'hydroxyde

cuivrique ne sont pas dues à une petite quantité d'hydroxyde de cuivre, mais bien à des équidistances égales de certains plans réticulaires de ces deux composés. L'observation déjà faite que ces raies présentent des intensités relatives différentes de celles observées dans le spectre de l'hydroxyde pur, vient encore à l'appui de cette conclusion (42).

J'ajouterai pour compléter cette étude, que la mesure de la susceptibilité magnétique a donné la même valeur expérimentale pour les sels basiques préparés par les différentes voies indiquées (42).

..

L'étude aux rayons X du sel basique obtenu par l'action de l'oxyde mercurique HgO sur les solutions aqueuses de sulfate cuivrique offrait un intérêt particulier. En laissant pendant six mois de l'oxyde mercurique au contact d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre, Mailhe (51) n'avait observé qu'une réaction très limitée, ce qui lui avait interdit toute analyse. Il m'a cependant été possible d'obtenir un spectre de diffraction de rayons X avec la petite quantité du produit basique prélevée à la surface de l'oxyde mercurique abandonné pendant plusieurs mois dans une solution aqueuse de sulfate cuivrique de concentration égale à 1,20 mol.-g. par litre. Ce spectre montre qu'il s'agit bien encore du sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et que l'oxyde mercurique réagit sur les solutions aqueuses de sulfate cuivrique comme le fait l'oxyde de nickel (42).

RÉSUMÉ ET DISCUSSION

Des résultats expérimentaux de ce chapitre, il résulte qu'il a été possible de mettre en évidence trois sulfates basiques, l'un de formule $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui se forme aussi bien à la température de 22° qu'à celle de 100°, mais dont le domaine

d'existence est plus restreint à haute température qu'à basse température, le deuxième de formule $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenu par déshydratation à 150° du sulfate basique précédent, et enfin, un troisième sel, $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui n'a été trouvé qu'à 100° .

Ainsi, de tous les sels basiques de cuivre qui ont été décrits il ne m'a été possible d'en reconnaître que deux par voie aqueuse.

Le désaccord que l'on observe dans les travaux des divers auteurs qui se sont intéressés à la question doit probablement être attribué aux causes suivantes :

1° L'équilibre entre les constituants des divers systèmes étudiés dans un certain nombre de travaux ne devait pas être établi.

2° L'absence de méthode de contrôle pour distinguer un composé défini d'un mélange, a certainement conduit à donner des formules de produits définis à des mélanges. L'étude des produits aux rayons X permet maintenant de lever cette indétermination.

3° L'établissement des formules par simple dosage du cuivre (Sabatier) est également une source d'erreurs dans certains travaux. A ce sujet, il faut remarquer que, dans certains cas, le dosage de ce métal ne permet pas de choisir entre plusieurs formules. C'est ainsi que les deux sels basiques $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont des taux de cuivre qui diffèrent de quantités de l'ordre des erreurs d'expérience. Il est absolument indispensable de compléter les résultats des analyses de cuivre par le dosage de l'ion sulfurique.

L'étude des spectres de diffraction de rayons X permet également ici de choisir entre deux composés définis possibles.

4° Toujours dans le même ordre d'idée, le dosage d'un seul élément de la phase liquide (par exemple l'anhydride sulfurique) effectué en admettant que le rapport $\frac{\text{SO}_3}{\text{CuO}}$ y est

égal à 1, comme l'a fait Britton dans l'étude de l'action des oxydes sur les solutions aqueuses de sulfate de cuivre — ne permet pas de tirer des conclusions certaines. Ainsi qu'on peut le constater par l'étude précédente, ce rapport peut différer notablement de 1, surtout lors de l'étude à 100° où les phénomènes d'hydrolyses peuvent devenir notables.

5° Enfin il est nécessaire de se défier des représentations graphiques dont la précision n'est pas toujours suffisante.

Ainsi, lorsque l'angle sous lequel se coupe le faisceau des droites dans la méthode des restes est très aigu, il peut s'ensuivre des difficultés d'interprétation, le point de concours étant mal défini. La présentation des résultats en axes rectangulaires permet souvent une interprétation plus commode et plus frappante des résultats analytiques que la représentation en axes triangulaires. C'est ainsi qu'en reprenant les valeurs expérimentales données en pourcentages de plusieurs auteurs (Bell et Taber, Britton, Bell et Murphy) en les recalculant en molécules-gramme et en retraçant d'après les valeurs obtenues les graphiques en coordonnées rectangulaires, il m'a été possible de me convaincre qu'ils auraient pu attribuer au produit qu'ils étudiaient la formule $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

CHAPITRE III

ACTION DES ALCALIS SUR LES SOLUTIONS DE SULFATE CUIVRIQUE

Si l'on précipite, à l'aide d'une base alcaline en excès, une solution aqueuse de sulfate cuivrique, on obtient l'hydroxyde cuivrique bleu qui vire très rapidement au vert sale puis au brun. Ce changement de couleur résulte de la déshydratation partielle de l'hydroxyde cuivrique. Celui-ci se transforme en milieu aqueux et à froid en oxyde cuivrique anhydre. Il est à noter que la transformation est d'autant moins rapide que la température est plus basse et que l'excès d'alcali est plus faible. Les traces d'alcali paraissent d'ailleurs favoriser la déshydratation spontanée de l'hydroxyde de cuivre préparé par d'autres méthodes, et, en particulier, par l'action des alcalis sur le sulfate cuivrique ammoniacal. Par exemple, si l'on veut conserver de l'hydroxyde cuivrique sans décomposition appréciable pendant plusieurs mois, il est indispensable de lui faire subir un lavage prolongé, pour éliminer toute trace de base qu'il pourrait retenir. Lorsque le lavage a été effectué soigneusement, l'hydroxyde cuivrique bleu peut être conservé très longtemps ; il est même possible de le faire bouillir au sein de l'eau sans observer une transformation notable en oxyde cuivrique anhydre.

Par contre, si l'on mélange un excès de sulfate de cuivre avec la lessive alcaline, on obtient un produit bleu-vert, qui est un sulfate basique de cuivre.

On trouve dans la littérature les formules les plus diverses pour les produits obtenus dans ces conditions, et l'on n'a, le

plus souvent, aucune certitude pour savoir s'il s'agit vraiment de produits définis.

J'ai réuni ci-après, dans un tableau synoptique (tableau XII), les principaux travaux qui ont été effectués sur la question.

On rappellera précisément, que les premiers sulfates basiques décrits ont été obtenus par précipitation d'une solution de sulfate cuivrique par la soude. Il est remarquable que Proust (8, 22) ait trouvé que le sel basique formé renfermait l'oxyde cuivrique et l'anhydrique sulfurique dans un rapport égal à 3,8 et non à 4 : il attribuait le défaut d'oxyde cuivrique à un lavage insuffisant, laissant du sulfate cuivrique.

Certains auteurs considèrent que ces réactions conduisent à un sulfate basique mixte du cuivre et du métal alcalin ou alcalino-terreux de la base utilisée. C'est ainsi, par exemple, que Brunner (48) décrit le composé $4\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $3\text{SO}_4\text{Cu} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot (\text{HO})_2\text{Cu}$, ou que Pickering (62) envisage la formation d'un composé basique mixte de cuivre et de calcium. D'après Jardis (70), dans un travail récent, le précipité résultant de l'action à froid de la soude sur une solution aqueuse de sulfate cuivrique renfermerait du sodium en quantité importante, et ce métal alcalin ne pourrait pas être éliminé par lavage.

Dans un autre ordre d'idées, Pickering a fait remarquer les faits suivants : il faut 1,53 équivalents de soude pour précipiter complètement le cuivre du sulfate ; lorsque l'on a ajouté 1,7 équivalents de soude, la solution devient temporairement alcaline à la phénolphthaléine, et il faut 1,8 équivalents de soude pour qu'elle reste définitivement alcaline à ce réactif.

La composition des précipités obtenus avec ces diverses quantités de soude aurait permis à Pickering de formuler plusieurs sels basiques (voir tableau XII), dont le rapport CuO/SO_3 varierait de 4 à 10. Il considère, en particulier, le rapport $\text{CuO}/\text{SO}_3 = 10$ comme correspondant à un composé

TABLEAU XII

RÉSUMÉ SYNOPSIS DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

Action des solutions aqueuses de sulfate cuivrique sur les alcalis.

Auteur	Action sur	Concentration	Température	Remarques	Formule attribuée
Proust (8, 22) . . .	HOK ; HONH ₄	insuffisant			$\left. \begin{array}{l} 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{CuO} \cdot 7\text{H}_2\text{O} \\ \text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \\ \text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \end{array} \right\}$
Berzélius (9) . . .	HOK ; HONH ₄	insuffisant			$\left. \begin{array}{l} 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{CuO} \cdot 7\text{H}_2\text{O} \\ 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{CuO} \cdot 7\text{H}_2\text{O} \\ 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{CuO} \cdot 7\text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$
Brunner (48) . . .	SO ₄ K ₂			contient SO ₄ K ₂ non lavable	
Kühn (35) . . .	HOK ; HONH ₄			KOH jusqu'aux précipitations complètes du Cu, la solution ne restant pas alcaline	
Graham (52) . . .	HOK				$\left. \begin{array}{l} 2\text{SO}_3 \cdot 7\text{CuO} \cdot 7\text{H}_2\text{O} \\ \text{SO}_3 \cdot 8\text{CuO} \cdot 12\text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$
Kane (53) . . .	HOK		à chaud		$\left. \begin{array}{l} \text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \\ 3\text{SO}_3 \cdot 8\text{CuO} \cdot 10\text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$
Smith (54) . . .	HOK ; CO ₃ Na ₂				$\left. \begin{array}{l} \text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \\ 3\text{SO}_3 \cdot 8\text{CuO} \cdot 10\text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$
Persoz (55) . . .	SO ₄ Cu . SO ₄ K ₂				$\left. \begin{array}{l} \text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO} \end{array} \right\}$
Böttger (56) . . .	HONH ₄				
Vogel et Reischauer (57) . . .					

Field (58)	HONa						$\text{SO}_3, 4\text{CuO}, 3,5\text{H}_2\text{O}$
Casselmann (59)	CH_3COONa						$\{2\text{SO}_3, 7\text{CuO}, 5\text{H}_2\text{O}$ $2\text{SO}_3, 6\text{CuO}, 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3, 3\text{CuO}, 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{SO}_3, 7\text{CuO}, 5\text{H}_2\text{O}$ $2\text{SO}_3, 7\text{CuO}, 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3, 4\text{CuO}, 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3, 5\text{CuO}$ $\text{SO}_3, 10\text{CuO}$ $2\text{SO}_3, 7\text{CuO}, 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3, 4\text{CuO}, 16\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3, 4\text{CuO}, 3,5\text{H}_2\text{O}$ $2\text{SO}_3, 7\text{CuO}, 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3, 3\text{CuO}, 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3, 4\text{CuO}$ $2\text{SO}_3, 7\text{CuO}, 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3, 4\text{CuO}$
Reindel (50)	HONa CONa_2		40°-50°				$\text{SO}_3, 4\text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3, 3\text{CuO}, 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3, 4\text{CuO}, 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3, 4\text{CuO}, 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3, 3\text{CuO}, 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3, 4\text{CuO}, 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3, 7\text{CuO}, 4\text{H}_2\text{O}$ Sel basique mixte
Tuttschew (60)	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + \text{CuO}$		ébullition				
Habermann (61)	HONa ; HONH_4 CO_3Na_2						
Pickering (62)	HOK $\text{SO}_3, 4\text{CuO}, 2\text{NH}_3$ CH_3COONa	< 0,75 éq 0,8 éq 0,9 éq	100° à chaud	20 h.			
André (63)	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + \text{Cu}$						
Klüss (64)	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + \text{CuO}$						
Fouqué et Lévy (65)	CH_3COONa						
Spring et Lucien (66)	$\text{SO}_3, \text{Cu}, 4\text{NH}_3$						
Horn et Taylor (67)	$\text{SO}_3, \text{Mg}, \text{SO}_4, \text{Mn} + \text{HO}_2\text{Cu}$						
Habermann et Ehrenfeld (68)	$\text{SO}_3, \text{Cu}, 4\text{NH}_3$; CO_3Na_2 HONa						
Ermen (69)	HONa						
Jardis (70)							
Fonze-Diacon (71)	CO_3Na_2						
Noyes (72)	HONa						
Harned (73)							
Williamson (74)	HONa; HONH_4 HONa; CO_3Na_2 CH_3COONa						
Krüger (35)							
Fowles (38)	HONa						
Britton (36)	HONa						
Posnjak et Tunell (39)	HONa						
Dubsky, Tésarick et Okac (7)	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{Cu})$ HOK HONH ₄						

défini $\text{SO}_4 \cdot 10\text{CuO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dont l'existence serait d'après lui suffisamment établie par la quantité d'alcali exigée pour conférer une alcalinité définitive à la solution.

Plus récemment, Harned (73), effectuant des titrages électrométriques avec une électrode de cuivre, trouve qu'il est nécessaire d'ajouter 1,7 équivalents de soude pour que la précipitation soit complète.

Britton (36) a complété ces expériences en effectuant des titrages électrométriques avec une solution de sulfate cuivrique précipitée par une addition progressive de soude. Il a mesuré, à 20° , la force électromotrice de la pile : $\text{Cu}/0,01\text{M SO}_4\text{Cu}/\text{ClK saturé}/\text{N ClHg}$; $E = -0,006$ volts, en indiquant les précautions nécessaires pour obtenir des valeurs correctes, et il en a déduit, en appliquant la formule de Nernst, la concentration des ions cuivriques Cu^{++} restant en solution.

Britton conclut de ses expériences que la composition du dépôt obtenu dépend de la manière dont la précipitation a été effectuée. Si l'on opère lentement en agitant fortement, il est nécessaire d'employer 1,47 équivalents de soude pour précipiter complètement le cuivre et pour que la solution reste alcaline. Le précipité obtenu, apparemment amorphe, est bleu pâle et se décante bien. Par contre si l'expérience a été effectuée rapidement, la quantité de soude nécessaire pour précipiter complètement le cuivre et rendre la solution alcaline est plus grande et variable suivant les conditions opératoires (1,63 à 1,73 équivalents). Le précipité obtenu dans ces conditions est gélatineux et vert ; contrairement au comportement du précipité précédent, il noircit au bout d'un certain temps. Il est, en outre, plus basique. Cependant si l'on n'a pas ajouté un excès de soude pour rendre la solution alcaline, le précipité vert se transforme progressivement par agitation, il devient amorphe et moins basique, sa couleur vire au bleu et devient celle du produit obtenu par action lente.

Le précipité bleu pâle obtenu par Britton lors de ses expériences électrométriques correspond, d'après la quantité de soude nécessaire pour obtenir sa précipitation et rendre la solution alcaline, au rapport moléculaire $\text{CuO}/\text{SO}_3 = 4$.

Enfin, récemment, Dubsky, Tesarick et Okac (7), faisant agir une solution de potasse sur une solution saline de cuivre, ont obtenu un précipité brun, qui, lorsqu'il est préparé à partir d'une solution de sulfate cuivrique, serait un sulfate basique de formule $\text{SO}_3 \cdot 7\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et, lorsqu'il est préparé à partir d'une solution d'acétate de cuivre, serait un hydroxyde condensé de cuivre qu'ils formulent $4(\text{HO})_2\text{Cu}$.

D'après les mêmes auteurs, lorsque la solution aqueuse de sulfate cuivrique est précipitée par l'ammoniaque, on obtient, suivant la concentration, soit le sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, soit un sulfate basique mixte, dont ils n'ont pas pu déterminer la formule.

J'ai repris l'étude de la précipitation des solutions de sulfate cuivrique par les solutions alcalines (soude, potasse, ammoniaque) en effectuant ces opérations soit à la température ordinaire, soit à l'ébullition.

Dans une première série d'expériences, je me suis astreint à laisser en solution un excès de sulfate cuivrique par rapport à l'alcali ajouté. J'ai opéré en ajoutant à une solution de sulfate cuivrique des quantités variables de soude, mais inférieures aux $3/4$ de la quantité théorique requise par le poids de sulfate employé. Le composé qui se forme en ce cas est constitué, ainsi que le montrent l'analyse directe et les spectres de diffraction de rayons X, uniquement par l'un des sulfates basiques $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, suivant que l'on opère à la température ordinaire ou à l'ébullition.

Dans une deuxième série d'expériences, j'ai ajouté par contre un excès d'alcali par rapport au sulfate cuivrique. Le composé qui se forme est constitué, ainsi que les spectres de diffraction de rayons X permettent de le constater, soit par les mêmes sulfates basiques souillés d'oxyde de cuivre anhy-

dre ou hydraté, soit uniquement par l'oxyde cuivrique anhydre, surtout si le précipité est resté longtemps en contact direct avec l'alcali ou si la précipitation a eu lieu à chaud.

RÉSUMÉ ET DISCUSSION

Comme dans les méthodes précédentes, il m'a été possible de caractériser, d'une part par analyse directe, d'autre part par les spectres de diffraction de rayons X, uniquement les deux sulfates basiques qui ont été constamment retrouvés plus haut, c'est-à-dire, à froid, le composé $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, et à chaud, le composé $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les résultats obtenus confirment donc, comme on pouvait s'y attendre, les études effectuées dans les chapitres précédents.

Il n'a pas été possible de confirmer l'existence des sulfates basiques dans lesquels le rapport $\frac{\text{CuO}}{\text{SO}_3}$ serait supérieur à 4. Ils doivent donc être considérés comme des mélanges de sulfates basiques et d'oxyde cuivrique.

En ce qui concerne les autres composés qui pourraient se former dans les conditions que nous avons envisagées et qui ont été formulées par les auteurs comme des sulfates basiques *mixtes*, je ferai remarquer que ces composés sont en général décrits comme facilement décomposables par l'eau en donnant les sulfates basiques normaux (Bouzat (75)). Lorsqu'ils contiennent des traces de l'alcali qui a été utilisé pour la précipitation, celui-ci peut être considéré comme une simple impureté. Par lavage progressif, ces traces d'alcali peuvent être rendues infimes.

Quant aux résultats récents de Britton, ils s'expliquent par le fait que l'auteur n'a opéré qu'à la température ordinaire. Dans ce cas le sulfate qu'il envisage est identique au sel $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que j'ai isolé à la même température.

Enfin, les résultats obtenus tout récemment par Dubsky, Tesarick et Okac doivent être discutés, bien qu'ils fournissent un rapport stœchiométrique à l'analyse. Les composés simples décrits par ces auteurs ne peuvent être considérés comme des combinaisons définies : en effet, l'existence d'un rapport stœchiométrique simple est une condition nécessaire mais non suffisante. Il faudrait de plus que leurs compositions restent constantes lorsque les conditions de milieu varient.

CHAPITRE IV

HYDROLYSE DES SOLUTIONS DE SULFATE CUIVRIQUE

On sait depuis les travaux de Houston (75) (1871) que les solutions aqueuses de sulfate cuivrique sont le siège de phénomènes d'hydrolyse. Ceux-ci généralement faibles à la température ordinaire et dans les solutions moyennement concentrées, peuvent devenir importants lorsque dans les solutions très diluées, ou lorsque la solution est portée à une température suffisamment élevée. Il suffit d'ailleurs pour s'en rendre compte de faire bouillir une solution aqueuse de sulfate de cuivre. On constate que la solution devient acide, que sa teinte bleue tend à passer au vert, en même temps qu'il se forme un dépôt bleu-vert qui est un sulfate basique de cuivre. Par refroidissement, la solution redevient bleue, mais le dépôt persiste.

L'étude de l'hydrolyse des solutions de sulfate de cuivre se rattache naturellement aux recherches qui ont fait l'objet des chapitres précédents.

Antérieurement, j'avais pu constater, en étudiant avec M. Pierre Urbain la microélectrolyse des sels de cuivre, que ces phénomènes d'hydrolyse deviennent extrêmement importants dans les solutions très diluées de sulfate cuivrique et faussent les résultats d'analyses. Nous avons eu l'occasion de remarquer que les solutions préparées à l'aide d'eau bidistillée, et renfermant moins de 100 mg. au litre, laissaient déposer un sel vert. Ces observations m'ont incité à entreprendre l'étude qui va suivre.

L'hydrolyse des solutions de sels cuivriques a d'ailleurs fait l'objet d'un nombre important de travaux qui sont le plus souvent contradictoires, comme tous ceux qui se rapportent aux sels basiques.

En particulier, Fowles (36) assure que l'ébullition d'une solution aqueuse de sulfate cuivrique donnerait naissance à un sulfate basique intermédiaire de formule $5\text{SO}_3 \cdot 14\text{CuO} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, lequel se transformerait spontanément en sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Une solution saturée de sulfate de cuivre, portée à l'ébullition, donnerait d'après le même auteur un autre sulfate basique $2\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Celui-ci ne serait stable qu'en présence de la solution concentrée de sulfate de cuivre où il a pris naissance et se transformerait sous l'action de l'eau en sel basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et en sulfate cuivrique.

Comme dans le chapitre précédent, j'ai résumé en un tableau (tableau XIII) les différents résultats qui ont été obtenus, antérieurement à mes recherches, sur l'hydrolyse des solutions aqueuses de sulfate cuivrique.

J'ai repris (43) l'étude de l'hydrolyse des solutions aqueuses de sulfate cuivrique, en faisant bouillir, tout en maintenant le volume constant, des solutions de sulfate de concentrations variées, jusqu'à ce que l'équilibre d'hydrolyse soit atteint, ce que l'on peut vérifier par des mesures de pH à l'électrode de verre. J'ai préféré ce procédé (qui a l'inconvénient d'être parfois très long par suite de la faible vitesse de l'hydrolyse) à celui qui consiste à adjoindre à la solution des corps susceptibles d'enlever les ions d'hydrogène à mesure de leur formation. Il est en effet à craindre, lorsque l'on utilise cet artifice, qu'il se produise des réactions secondaires sortant du domaine des réactions d'hydrolyse proprement dites.

Plusieurs séries d'expériences ont été effectuées. Dans les unes l'hydrolyse portait sur des solutions de concentrations diverses, maintenues à l'ébullition pendant 1 heure. Dans

TABLEAU XIII

RÉSUMÉ SYNTHÉTIQUE DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

Hydrolyse des solutions de sulfate cuivrique.

Auteur	En présence de	Concentration	Durée	Température	Remarques concernant la phase liquide	Formule attribuée
Houston (76)				à chaud	verdit	$\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Hampe (77)				200°		$\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
Merz et Weith (78) . .		saturé à froid		200°		$2\text{SO}_3 \cdot 6\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Steinmann (79)		saturé à chaud			sel d'autant plus basique que la solution est plus concentrée (0,05-0,36 o/o de sel basique)	
Tommasi et Pegna (80) .		1-32 o/o				
Friedel (26)				200°		Brockantite
Tilden (81)						sel vert
Pickering (62)	$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 4\text{NH}_3$	1,3-20 o/o	15'	à l'ébullition	(0,4-2 o/o de sel basique)	$2\text{SO}_3 \cdot 6\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3 \cdot 17\text{CuO}$
Shenstone (82)			5 h.	200°		$3\text{SO}_3 \cdot 8\text{CuO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Athens (83)

Schütze (84)			130°			$3\text{SO}_3, 8\text{CuO}, 0.8\text{H}_2\text{O}$
Bourgeois (85)	$\text{CO}(\text{NH}_3)_2$					$2\text{SO}_3, 7\text{CuO}, 0.5\text{H}_2\text{O}$
Marchlewski et Sachs (86)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	saturé				$\begin{cases} 3\text{SO}_3, 8\text{CuO}, 10\text{H}_2\text{O} \\ \text{SO}_3, 3\text{CuO}, 2.5\text{H}_2\text{O} \end{cases}$
Carey-Lea (87)	$\text{CO}(\text{NH}_3)_2$				acide au tournesol, mais sans production de SO_2H_2	
Clows (88)			5'	à froid et à l'ébullition	à froid acide au tournesol, mais pas au méthylorange.	$4\text{SO}_3, 11\text{CuO}, 0.8\text{H}_2\text{O}$
Sabbatani (89)	$\text{SO}_4\text{Cu}, 4\text{NH}_3$				avant éb. : faible acide au tournesol ; après éb. : acide au méthylorange. $(\text{HO})_2\text{Cu}$ réagit comme acide faible.	$\text{SO}_3, 4\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$
Caven (90)	H_2O exempt d'air	dilué		ébullition		
Hensgen (91)						
Colson (92)						
Horn et Taylor (97)					pratiquement neutre au méthylorange	
Tommasi (93)			1 an rapide	à froid à chaud	sel d'autant plus basique que la solution est plus concentrée	$\begin{cases} 2\text{SO}_3, 8\text{CuO}, 0.7\text{H}_2\text{O} \\ 2\text{SO}_3, 6\text{CuO}, 0.5\text{H}_2\text{O} \end{cases}$
Krüger (35)		0,06-40 o/o	1 h.			
Fowles (38)	$\text{NO}_2\text{Na} ; \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	5-125 o/o	15'			$\begin{cases} 5\text{SO}_3, 14\text{CuO}, 11\text{H}_2\text{O} \\ \text{SO}_3, 3\text{CuO}, 2\text{H}_2\text{O} \\ 2\text{SO}_3, 4\text{CuO}, 2\text{H}_2\text{O} \end{cases}$

les autres, les solutions de sulfate cuivrique avaient toutes la même concentration, mais la durée d'ébullition variait pour chacune d'elles de 15 minutes à 12 heures.

Dans tous les cas, l'acidité de la solution a été mesurée à l'électrode de verre et exprimée en pH. La composition de la phase solide, une fois l'équilibre atteint, était déterminée par la méthode des restes. Les produits obtenus ont été caractérisés par leurs spectres de diffraction de rayons X.

On peut en déduire que l'hydrolyse du sulfate cuivrique est un phénomène de faible ampleur à la température ordinaire dans les solutions relativement concentrées. L'hydrolyse est d'autant plus importante que la température est plus élevée; à la température ordinaire, en solution très diluée, elle devient très notable.

La différence entre l'acidité initiale, au moment où la solution de sulfate cuivrique vient d'être préparée, et l'acidité finale, une fois l'équilibre atteint, est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée, mais, dans tous les cas, elle est supérieure à une unité de pH.

Lorsque l'on opère à l'ébullition, on obtient les phases solides suivantes :

1° En solution diluée (concentration inférieure à 0,06 mol.-g. par litre), il se forme le sel basique que l'on a trouvé dans tous les systèmes étudiés précédemment, à la température ordinaire, comme à 100°, c'est-à-dire le sulfate basique de Sabatier $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2° Lorsque l'hydrolyse porte sur des solutions de concentration supérieure à 0,06 mol.-g. par litre, on retrouve le sulfate basique de formule $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui possède une zone d'existence, à l'état pur, plus étendue à la température de 100°, ainsi qu'on l'a montré plus haut.

Le sel $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est très stable. Après une ébullition dans l'eau pendant 200 heures, en changeant l'eau toutes les 10 heures, il n'est pas sensiblement décomposé,

ainsi qu'il est possible de le vérifier par l'étude des spectres de diffraction de rayons X.

Il serait évidemment intéressant de pouvoir déterminer directement la nature du sel basique qui se forme par hydrolyse des solutions de sulfate cuivrique à la température ordinaire. Malheureusement, ce n'est qu'en solutions très diluées qu'il est possible de recueillir une quantité appréciable du produit formé ; mais cette quantité est encore trop faible pour que l'on puisse effectuer une analyse quantitative avec une précision acceptable. Toutefois, les spectres de diffraction de rayons X de Debye et Scherrer ont permis d'identifier le composé formé sur la très petite quantité de produit qui a pu être recueillie à partir de 5 litres de solution aqueuse de sulfate cuivrique de concentration 0,001 mol.-g. par litre. Le spectre de diffraction de rayons X obtenu est identique à celui du composé $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Pour les solutions relativement concentrées de sulfate de cuivre, bien que l'acidité résultant de l'hydrolyse soit perceptible, il n'est pas possible de recueillir une quantité suffisante de précipité, même pour faire un roentgénogramme de poudre.

On peut alors observer :

1° Que le sulfate basique qui a été retrouvé par hydrolyse des solutions très diluées est le sulfate $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, c'est-à-dire le seul que l'on ait mis en évidence à la température ordinaire par l'étude du système ternaire $\text{SO}_3 - \text{CuO} - \text{H}_2\text{O}$.

2° Que, somme toute, l'étude de l'hydrolyse des solutions concentrées de sulfate cuivrique ne correspond qu'à l'étude d'une série particulière de compositions du système ternaire, compositions pour lesquelles le rapport SO_3, CuO est égal à 1.

3° Que ces réactions d'hydrolyse ont donné à 100°, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, uniquement les produits obtenus

par l'étude plus complète du système ternaire $\text{SO}_3 - \text{CuO} - \text{H}_2\text{O}$.

Sous toutes réserves, on peut donc conclure que le sulfate basique qui se forme par hydrolyse en solution concentrée à la température ordinaire est vraisemblablement le sel $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que l'étude du système ternaire à cette température a mis seul en évidence.

Rappelons à cet égard que MM. Urbain et Sénéchal (14), dans leur « Introduction à la *Chimie des Complexes* », avaient déjà admis que les sels basiques du type $\text{A}_2\text{Cu} \cdot 3\text{CuO}$ (A désignant un anion monovalent) sont les produits principaux de l'hydrolyse des solutions aqueuses des sels cuivriques.

RÉSUMÉ ET DISCUSSION

Les études effectuées dans ce chapitre, montrent que l'hydrolyse du sulfate cuivrique donne un sel basique, comme c'est le cas pour tous les composés de la série magnésienne. Ceux-ci fournissent en effet des cations qui ont tendance à s'hydrater, puis à précipiter, soit sous forme d'hydroxyde, soit, plus généralement, sous forme de sel basique. Ces derniers résultent de l'addition d'une partie du sel dissous à la base formée.

Ainsi qu'on vient de le voir, l'hydrolyse des solutions de sulfate cuivrique à l'ébullition donne, suivant leur concentration, les deux sels basiques ($\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) qui avaient déjà été mis en évidence par l'étude du système $\text{SO}_3 - \text{CuO} - \text{H}_2\text{O}$ à 100°.

On a vu également que l'hydrolyse à la température ordinaire donne, selon toute vraisemblance, uniquement le sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La composition des sels basiques obtenus par hydrolyse varie donc, ainsi qu'il fallait s'y attendre après l'étude du

système ternaire, avec la concentration des solutions et suivant la température. Il faut sans doute voir là la cause des désaccords relevés entre les formules données par les divers auteurs, aux produits résultant de l'hydrolyse des solutions aqueuses de sulfate cuivrique.

On constatera en particulier qu'il n'a pas été possible de retrouver les deux sels décrits par Fowles, et que cet auteur considère comme de nouveaux produits basiques.

En ce qui concerne le premier de ceux-ci :



j'ai tenté de le reproduire en me plaçant dans les conditions mêmes de concentration, de température et de durée indiquées par cet auteur, et en accentuant le phénomène d'hydrolyse, ainsi qu'il l'a fait lui-même, par addition de nitrite de sodium, afin d'éliminer au fur et à mesure de son apparition, l'acide sulfurique formé.

Je n'ai cependant retrouvé, à la température de 100° , que le sel basique $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Celui-ci ne correspond en fait qu'à un léger excès d'oxyde cuivrique CuO par rapport à la formule du sel de Fowles. Il est vraisemblable que le sel basique $5\text{SO}_3 \cdot 14\text{CuO} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ — qu'il considère d'ailleurs comme un produit intermédiaire, précédant la formation du sel $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — résulte de l'adsorption d'une certaine quantité de sulfate cuivrique par ce dernier sel basique et qu'il ne s'agirait pas d'un produit défini.

Par contre, il n'est guère possible de donner une explication au fait que le deuxième sel basique de Fowles ($2\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) n'a pas été retrouvé.

Britton a déjà fait remarquer qu'il ne considérerait pas les preuves données par Fowles comme suffisamment convaincantes. Par la suite, l'existence de ce sel a bien été indiquée également par Posnjak et Tunell, mais ainsi qu'on l'a fait observer au chapitre précédent, les arguments en faveur de son existence ne sont pas, là non plus, absolument con-

cluants. Ce sel ne se formerait d'ailleurs que par hydrolyse à l'ébullition de solutions saturées de sulfate cuivrique *en présence du sulfate de cuivre solide*, et il serait décomposé par l'eau froide en donnant du sulfate cuivrique et le sel basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Il ne semble pas que l'on puisse avoir la certitude qu'il s'agit d'un produit défini. L'obtention d'un rapport stœchiométrique simple, résultant d'une analyse directe, surtout si l'on tient compte des conditions particulières de son obtention et de sa facile décomposition, n'est pas un argument de valeur. Il serait désirable, avant d'admettre l'existence de ce composé, que d'autres justifications fussent apportées.

CHAPITRE V

DÉCOMPOSITION DU SULFATE CUIVRIQUE PENTA HYDRATE PAR LA CHALEUR

On sait que par chauffage progressif le pentahydrate du sulfate cuivrique se transforme facilement en sulfate trihydraté, puis à la température de 100° en sulfate monohydraté. La dernière molécule d'eau est ensuite libérée par chauffage à une température beaucoup plus élevée : à 230° . Si l'on continue à chauffer le sulfate cuivrique anhydre obtenu, il se décompose en donnant de l'oxyde cuivrique anhydre.

On trouve cependant signalé dans la littérature, que le chauffage durant plusieurs heures du sulfate cuivrique au rouge sombre conduirait à des sulfates basiques, dont l'un serait un produit rouge cannelle de formule $3\text{SO}_3 \cdot 8\text{CuO}$, et l'autre une poudre amorphe jaune orangé qui s'écrirait $\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO}$.

Cette transformation du sulfate cuivrique en sulfate basique de cuivre sous l'influence du chauffage rapproche ces travaux de ceux qui ont fait l'objet des chapitres précédents.

Comme précédemment on trouvera résumé dans le tableau suivant (tableau XIV) les principales recherches qui ont été effectuées sur la question.

J'ai repris (44) l'étude de la transformation du sulfate de cuivre sous l'action de la chaleur, en chauffant progressivement ce sel, finement pulvérisé, au four électrique dans un creuset de nickel. J'ai pu ainsi constater qu'à la température de 650° — ce qui correspond au rouge sombre indiqué par

TABLEAU XIV

RÉSUMÉ SYNOPTIQUE DES TRAVAUX ANTÉRIEURS

Décomposition du sulfate cuivrique par la chaleur.

Auteur	En présence de	Durée	Température	Remarques	Formule attribuée
Roucher (27)			rouge sombre	creuset platine	$\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO}$
Klüss (64)	$\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		rouge sombre		$\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO}$
Klobb (94)					$\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO}$
L et P. Wöhler et Plüddemann (95). .	SO_3		800°		$\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$
Vanionkof (96)			380°-621° 653°-670°	tube porcelaine	$\left\{ \begin{array}{l} 3\text{SO}_3 \cdot 8\text{CuO} \\ \text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO} \end{array} \right.$
Ipatief et Verkhowsky (97).	H		90°	20 atmosphères	$\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Pozzi-Escant (98)	$\text{HCHO} + \text{SO}_3\text{HK}$	10-15 h.			$\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO}$

plusieurs chercheurs — la masse se transforme en une poudre homogène, jaune indien, puis par chauffage à une température supérieure, elle donne de l'oxyde cuivrique anhydre. Cette poudre jaune ne contient pas de cuivre sous forme métallique ou sous forme cuivreuse provenant d'une réduction possible, ainsi que l'on peut s'en assurer à l'aide du réactif phosphomolybdique de Fontès et Thivolle.

TABLEAU XV

Analyse directe du sel basique obtenu par chauffage du sulfate cuivrique à 650°.

o/o en poids				Nombre de molécules		
SO ₃ . .	33,89	33,71	32,60	I	I	I
CuO . .	66,82	66,99	67,04	1,98	2,00	2,07
Formule déduite : SO ₃ .2CuO						

L'analyse directe (voir tableau XV) du produit préparé en faisant varier légèrement le temps de chauffage ou la température conduit dans tous les cas à la formule SO₃.2CuO. Ce produit possède un spectre de diffraction de rayons X caractéristique (voir tableau XVI et planche II) ainsi que j'ai pu m'en assurer.

Ce sulfate basique anhydre (SO₃.2CuO) est stable à l'air sec. Sous l'action de l'eau il se transforme rapidement en passant du jaune indien au bleu-vert. En même temps il cède à l'eau des ions sulfuriques et cuivriques dans un rapport qui correspond au sulfate cuivrique.

Si le sel est traité par l'eau froide (20°), le produit bleu-vert résultant de sa transformation correspond à la formule SO₃.4CuO.4H₂O du sel basique de Sabatier. Il s'agit bien d'ailleurs du même produit, puisque la transformation est accompagnée d'une modification du spectre de diffraction

de rayons X. Celui-ci passe du spectre caractéristique du composé $\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO}$ à celui du sulfate basique de Sabatier.

La transformation peut donc s'écrire :



Si l'on traite le sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO}$ par l'eau bouillante, ce n'est plus le sulfate basique de Sabatier que l'on obtient, mais bien le sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mis précédemment en évidence par l'étude du système ternaire $\text{SO}_3 - \text{CuO} - \text{H}_2\text{O}$ à cette température.

La transformation peut alors s'écrire :



TABLEAU XVI

*Intervalles entre les plans réticulaires
du sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO}$.*

d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.	d en Å	Int. rel.
7,9 ₃	F.	2,3 ₅	t. f.	1,5 ₉	t. f.	1,2 ₄	f.
6,8 ₉	T. F.	2,3 ₃	t. f.	1,5 ₇	f.	1,2 ₀	t. f.
5,2 ₅	m.	2,2 ₄	F.	1,5 ₅	t. f.	1,1 ₈	t. f.
4,6 ₇	m.	2,1 ₇	f.	1,5 ₃	f.	1,1 ₂	t. f.
4,3 ₄	f.	2,0 ₇	t. f.	1,5 ₁	t. f.	1,1 ₀	t. f.
4,0 ₀	T. F.	2,0 ₃	f.	1,4 ₇	f.	1,0 ₈	t. f.
3,9 ₆	m.	1,9 ₇	F.	1,4 ₆	t. f.	1,0 ₇	t. f.
3,7 ₂	t. f.	1,8 ₅	m.	1,4 ₃	t. f.	1,0 ₂	t. f.
3,4 ₈	t. f.	1,8 ₃	t. f.	1,4 ₁	t. f.	1,0 ₁	t. f.
3,1 ₇	f.	1,7 ₈	f.	1,3 ₉	t. f.	0,9 ₉	t. f.
3,0 ₅	F.	1,7 ₇	m.	1,3 ₅	t. f.	0,9 ₈	t. f.
2,8 ₁	T. F.	1,7 ₂	t. f.	1,3 ₁	t. f.	0,9 ₅	t. f.
2,8 ₁	F.	1,6 ₉	t. f.	1,3 ₀	t. f.	0,8 ₁	f.
2,7 ₆	m.	1,6 ₁	t. f.	1,2 ₁	f.	0,8 ₂	t. f.
2,4 ₈	T. F.	1,6 ₁	f.	1,2 ₀	t. f.		

ainsi que le prouvent d'une part l'analyse du produit obtenu, d'autre part l'étude du spectre de diffraction de rayons X qui évolue du spectre caractéristique du composé $\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO}$ à celui du sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Pour compléter ces études, j'ai essayé de réaliser la décomposition thermique du sulfate de cuivre pentahydraté par chauffage en tube scellé à 650°.

Ces expériences ne m'ont pas permis d'obtenir un produit homogène. Après ouverture du tube scellé, on peut constater que la masse renferme au moins trois constituants : l'un jaune indien, l'autre noir et le troisième rouge.

Des spectres de diffraction effectués sur ces différents constituants, triés à la main, montrent qu'il s'agit de mélanges du sel basique $\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO}$ avec de l'oxyde cuivrique et de l'oxyde cuivreux anhydres.

RÉSUMÉ ET DISCUSSION

L'étude du produit obtenu par chauffage du sulfate cuivrique pentahydraté dans les conditions qui ont été indiquées permet de confirmer l'existence d'un sulfate basique anhydre ($\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO}$) distinct des sulfates basiques hydratés qui ont été obtenus par voie aqueuse.

Son comportement vis-à-vis de l'eau et la transformation qu'il subit dans ces conditions, en l'un ou l'autre des deux sulfates basiques $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, suivant la température, vient compléter les résultats qui ont été obtenus par l'étude du système ternaire $\text{SO}_3\text{—CuO—H}_2\text{O}$ à la température ordinaire ou à la température de 100°.

On retrouve, là-encore, pour le sel basique prenant naissance à la température ordinaire, toujours la même formule : $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Pour le sel basique obtenu à 100° on retrouve la formule $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ correspondant au sel basique dont la zone d'existence est la plus grande à cette température.

CHAPITRE VI

CONSTITUTION DES SELS BASIQUES SYNTHÉTIQUES ET NATURELS

Ainsi qu'il a été dit, M. Sabatier (1) a proposé d'appeler « sels basiques principaux » les produits résultant directement de l'action des oxydes anhydres ou des hydroxydes sur les solutions de sels neutres correspondants. Il considère que ces sels basiques principaux sont en réalité des sels neutres d'hydroxydes condensés, produits de l'union de l'oxyde et de l'hydroxyde du métal.

C'est sur le cas des sels basiques de cuivre, qui offrent un grand nombre d'exemples, que M. Sabatier avait édifié cette théorie des sels basiques.

M. Sabatier considérait que la déshydratation de l'hydroxyde cuivrique $(\text{HO})_2\text{Cu}$, ne conduisait pas directement à l'oxyde anhydre CuO , mais donnait lieu intermédiairement à la formation d'un hydroxyde brun de formule $3\text{CuO} \cdot (\text{HO})_2\text{Cu}$ — qu'il écrivait $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{HO})_2$ — et appelait hydroxyde tétracuvrique. C'est cet hydroxyde tétracuvrique qui aurait été, d'après M. Sabatier, la base fournissant par salification les sels basiques principaux de cuivre, dont le type est justement fourni par le composé $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dont les conditions de formation et d'existence ont été précisées dans ce travail. Bien que l'existence de l'hydrate d'oxyde tétracuvrique ait été contestée, et que récemment, MM. Champetier et Thuau (45) aient montré à l'aide des spectres de diffraction de rayons X que la déshydratation de l'hydroxyde cuivrique conduit directement à l'oxyde

anhydre, sans qu'il soit possible de mettre en évidence l'existence de l'oxyde tétracuvrique, il est néanmoins intéressant de rappeler la théorie précédente, qui a joué un rôle important dans l'histoire des sels basiques.

M. Sabatier donne à tous les sels basiques principaux dont la formule dualistique est $\text{CuX}_2 \cdot 3\text{CuO}$, la formule unitaire $\text{Cu}_4\text{O}_3\text{X}_2$, qui met en évidence le groupement tétracuvrique, X désignant un anion monovalent. Ainsi le sulfate basique de M. Sabatier, qui est désigné sous le nom de sulfate tétracuvrique, s'écrit $\text{Cu}_4\text{O}_3\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Le groupement bivalent Cu_4O_3 aurait une grande stabilité; il serait à la base de toute une série de sels cristallisés, série qui se développerait parallèlement à la série des sels mono-cuvriques.

La théorie de M. Sabatier, qui fut reprise par Recoura (3), de Forcrand (99), Blondel (100), Nicolardot (101, etc...), a surtout été développée par Wyruboff, Verneuil (2), et Mailhe (4). Ce dernier a entrepris la préparation de sels basiques mixtes, produits nouveaux résultant de l'action d'un oxyde sur un sel d'un métal différent. Il a pu préparer ainsi un nombre très élevé de sels basiques mixtes, ce qui l'a conduit à envisager l'existence d'oxydes mixtes condensés, analogues à l'hydrate d'oxyde tétracuvrique de M. Sabatier : $\text{Cu}_4\text{O}_3(\text{HO})_2$. Dans ces oxydes mixtes condensés, un atome de cuivre serait remplacé par un atome d'un autre métal. Ce sont ces oxydes mixtes condensés qui, salifiés, donneraient les sels basiques mixtes.

Cette théorie des oxydes condensés normaux ou mixtes offrait l'avantage, ainsi que l'a récemment souligné Gaudjolle (102), de fournir une systématisation des sels basiques. Ceux-ci cessaient d'être considérés comme de simples produits d'addition du type des sels doubles; les sels basiques principaux ou mixtes rentraient alors dans le cadre normal de la fonction saline et devenaient des sels normaux d'une base individualisée.

Cependant, cette nouvelle interprétation, si elle offrait

l'avantage de la simplicité dans les cas particuliers, obligeait par contre à admettre l'existence d'autant de types d'oxydes condensés qu'il y a de sels basiques normaux ou mixtes.

Cette obligation de créer ainsi de nouveaux types d'oxydes condensés pour chaque nouveau type de sel basique, supprime en grande partie l'avantage qui paraissait acquis sur la notation dualistique.

C'est pour cela que d'autres chercheurs ont continué à considérer les sels basiques comme des sels doubles et à les écrire en mettant en évidence le sel et l'oxyde (ou l'hydroxyde) correspondant. Si cette représentation offre l'avantage de n'introduire aucune hypothèse, elle n'est guère satisfaisante du point de vue de la systématique générale.

Ainsi plusieurs auteurs, et en premier lieu Werner, ont-ils considéré les sels basiques comme des complexes à l'état plus ou moins parfait. Si l'on compare l'aptitude à former des complexes pour les différents métaux qui avoisinent le cuivre dans la classification de Mendéléeff, on voit que cette aptitude est moins grande pour le cuivre que pour le cobalt ou même le nickel. D'après MM. Urbain et Sénéchal (100), « la formation d'ions complexes, dans les solutions de sels de métaux aussi peu électropositifs que le cuivre, dépend principalement de l'aptitude à la dissociation de ces sels. Aussi devons-nous nous attendre à ce que la tendance à former des complexes cuivriques soit moins prononcée pour le nitrate que pour le chlorure, pour le chlorure que pour le sulfate ».

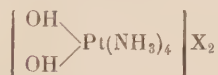
Je signalerai encore que l'indice de coordination du cuivre bivalent dans les complexes ammoniacaux du cuivre, qui sont les mieux connus, est généralement égal à 4 (P. Job (104)). Cependant, on a choisi un indice égal à 6 dans un certain nombre d'amines de cuivre.

Il y a là une difficulté importante pour la notation des sels basiques, produits insolubles; aussi les différents auteurs qui ont voulu leur donner des formules de complexes ont-ils

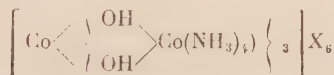
été obligés de fixer, *a priori*, une certaine valeur à l'indice de coordination du cuivre et même, souvent, de faire varier cet indice suivant les composés envisagés.

Si l'on se reporte aux sels basiques que Werner a pu réellement écrire comme des complexes, on peut constater que les métal-ammines peuvent se ranger en deux séries :

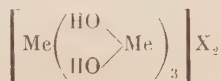
Dans l'une, la série « hydroxo », les hydroxydes sont fixés directement à l'atome central métallique dans le cation complexe. Leur type est par exemple :



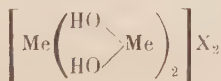
Dans l'autre série, les hydroxydes, également inclus dans le cation complexe, servent de pont entre deux atomes métalliques par exemple :



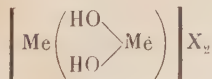
En étendant aux sels basiques exempts d'ammoniac les notions qu'il avait établies sur les métal ammines, Werner répartit les sels basiques en trois groupes de radicaux complexes, le groupe « hexol » :



le groupe « tétrol » :



et le groupe « diol » :

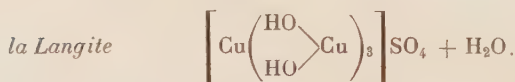
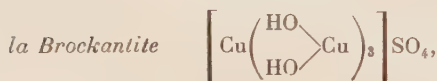
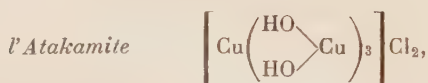


Dans le groupe « hexol », par exemple, un atome de métal Me bivalent se trouve au centre d'un octaèdre et est relié par six liaisons de coordinence à trois molécules d'hydroxydes du même métal, par l'intermédiaire des atomes d'oxygène des hydroxydes.

Les sels basiques de la série « ol » renferment quelquefois un certain nombre de molécules d'eau. Werner (5) considère cette eau comme de l'eau d'hydratation et la place en dehors du radical complexe, alors que Weinland (105) la considère le plus souvent comme de l'eau de constitution et la place à l'intérieur de l'ion complexe.

L'importance de ces sels basiques tient à ce qu'ils correspondent à un certain nombre de produits naturels que Werner a pu considérer comme complexes à la faveur des considérations précédentes.

Citons par exemple :



On remarquera que la Brockantite et la Langite, qui ne diffèrent que par une molécule d'eau, ont pour formule dualistique respectivement $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La formule du second correspond à celle du sel basique mis en évidence par voie aqueuse dans ce travail, ainsi que je l'ai indiqué dans le chapitre II. Le sel basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est stable à l'air jusqu'à une température inférieure à 150° . A cette température le sel perd exactement une molécule d'eau. On voit donc que la déshydratation thermique fait passer non seulement de la formule brute $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

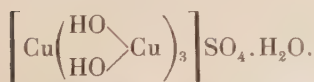
à la formule $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mais qu'en outre elle diffère nettement une molécule d'eau sur les quatre que contenait le sel initial.

Il y a là certainement un argument pour considérer cette molécule d'eau comme correspondant à de l'eau d'hydratation.

Il est à souligner que le départ d'une molécule d'eau ne modifie pas d'une manière visible le spectre de diffraction de rayons X du sel $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; le départ d'eau semble donc s'effectuer sans provoquer de modification dans la répartition des autres atomes du réseau cristallin du sel basique. Il semble donc bien que l'on puisse considérer, en accord avec Werner, cette molécule d'eau comme n'intéressant pas d'une manière fondamentale la structure du composé, c'est-à-dire, comme étant seulement de l'eau d'hydra-

tation. Si la Brockantite est écrite : $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_3 \text{SO}_4$, il

semble donc que la formule de la Langite, ou plus généralement du sel basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, doit bien être



Il est également remarquable que le deuxième sulfate basique ($\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), qui a été mis en évidence par voie aqueuse, rentre parfaitement dans le groupe « tétrol »

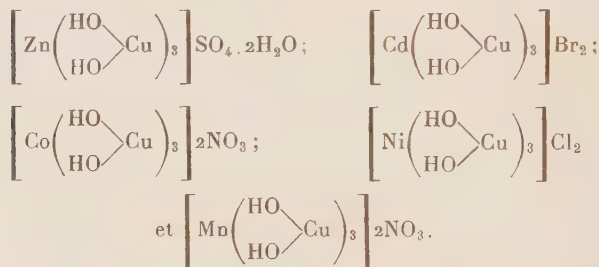
prévu par Werner sous l'écriture : $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_2 \text{SO}_4$.

Le sel « diol » qui aurait pour formule : $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right] \text{SO}_4$,

n'a pas été retrouvé dans les études précédentes par voie aqueuse. Il est toutefois à noter que la décomposition thermique du sulfate cuivrique a conduit à un produit de formule brute $\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO}$. On peut supposer que ce dernier com-

posé résulte de la déshydratation interne du sel diol, ce qui conduirait à la formule : $[\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}]\text{SO}_4$.

L'étude des sels basiques mixtes de cuivre et des autres métaux apporte un argument supplémentaire à la théorie de Werner pour la représentation des sels basiques. Si l'on considère les sels du type hexol, on peut constater que les sels basiques mixtes de Mailhe(4) correspondent au remplacement d'un atome de cuivre sur quatre, dans la forme précipitée, par l'un des métaux de la série magnésienne : Zn, Cd, Co, Ni et Mn. L'adoption de la théorie de Werner conduit à envisager que c'est l'atome de cuivre central relié par coordination aux oxhydriles des autres atomes de cuivre, qui peut être remplacé par le métal magnésien, et par suite à donner aux sels basiques mixtes les formules suivantes, qui entrent tout à fait dans le cadre de la théorie de Werner :



Il est facile de se rendre compte que tous ces sels basiques, normaux ou mixtes, ont des constitutions semblables et l'on doit s'attendre à ce qu'ils aient des propriétés comparables. En effet, il ressort des travaux de Mailhe qu'il en ait bien ainsi. Ce sont des composés très stables, insolubles, cristallisés et qui sont isomorphes entre eux; ils renferment dans leur formule brute au moins trois molécules d'eau qui doivent être considérées comme de constitution.

Il est à remarquer que l'indice de coordination 6 du cuivre, relie ce métal aux métaux de la série magnésienne, pour lesquels, l'indice de coordination est également 6.

De ce qui vient d'être exposé, on peut conclure que la notation des sels basiques, comme des complexes, suivant Werner, offre de sérieux avantages, dont le plus important est de rattacher aisément les sels basiques mixtes aux sels basiques principaux.

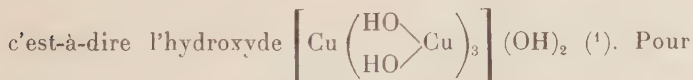
Cette notation n'a pas cependant reçu l'approbation de tous les auteurs. En particulier, Britton (36), dans un travail assez récent, critique les formules de Werner en pensant qu'elles devraient correspondre à des sels solubles et dissociés et propose d'écrire le sulfate basique



sous la forme $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, c'est-à-dire, sans expliciter le radical complexe.

Récemment Dubsky, Tesarick et Okac (7) ont signalé qu'il ne leur a été possible d'obtenir, dans leurs diverses préparations, que des sels basiques du groupe hexol. Cela tient, en accord avec ce que j'ai observé, à ce qu'ils ont travaillé uniquement à la température ordinaire.

Pour terminer, il faut signaler que les mêmes auteurs ont tenté de préparer la base correspondant aux sels hexols,



cela, ils ont fait réagir 8 molécules de potasse caustique sur 4 molécules d'acétate cuivrique. Ils ont obtenu ainsi un produit brun, lequel lavé et séché sur une plaque poreuse, a donné, à l'analyse, un taux de cuivre égal à 64,87 o/o. Il est à noter que la base correspondant au groupe des sels hexols exige bien sensiblement ce taux de cuivre (65,06 o/o), mais

(¹) Dans le travail original de ces auteurs, on trouve parfois cette

base formulée $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_3 (\text{OH})_3$.

Il s'agit sans aucun doute d'une erreur d'impression.

comme sa formule correspond à quatre fois celle de l'hydroxyde cuivrique $(\text{HO})_2\text{Cu}$, c'est aussi le taux de cuivre de cette dernière base. Seule la couleur du produit a permis aux auteurs précédents d'effectuer une discrimination entre l'hydroxyde cuivrique bleu et la base qu'ils recherchaient. Toutefois, il y a là un point qui mériterait un supplément de justification, car l'hydroxyde bleu de cuivre, comme il est bien connu, se déshydrate facilement en milieu alcalin pour donner des mélanges de plus en plus riches en oxyde cuivrique anhydre. Ces mélanges ont une couleur brune et retiennent facilement de l'eau : il est impossible de les soumettre à une véritable dessiccation, sans les faire évoluer par déshydratation.

La seule étude qui permettrait d'apporter un argument véritable à l'existence de la base correspondant au groupe des sels hexols, serait une détermination du poids moléculaire, si cela était possible.

En résumé, l'objet de ce paragraphe a été de rappeler les différentes théories qui ont été proposées pour formuler les sels basiques. Il semble bien que ce soit la théorie coordinative de Werner qui doit être adoptée. Elle permet, à elle seule, de grouper d'une manière systématique les divers sels basiques du cuivre ou des autres métaux pris isolément et surtout de faire rentrer dans son cadre les sels basiques mixtes.

*
* *

En dehors des métaux cités dans la première partie de ce chapitre, il existe dans la nature un nombre important d'espèces qui semblent correspondre à des sels basiques de cuivre ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ On pourra se reporter pour une étude détaillée au point de vue optique et cristallographique des sels basiques de cuivre artificiels, au mémoire de Posnjak et Tunell (39) et aux ouvrages classiques de Hintze (106), Doelter (107), etc... où sont réunies toutes les données sur la question.

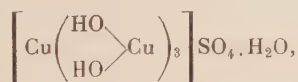
Parmi ces sels basiques naturels, plusieurs correspondent à des formules relativement simples, et en particulier on peut en signaler quelques-uns, dont les compositions concordent souvent avec les formules des produits qui ont été étudiés dans la présente thèse.

Il était intéressant de vérifier s'il y a identité, non seulement au point de vue composition, mais encore au point de vue structure cristalline, entre les produits naturels et artificiels.

Il m'a été possible ⁽¹⁾ de comparer les sels basiques pulvérisés que j'ai préparés avec quelques produits naturels de la collection du Muséum, qui se présentaient en cristaux parfaitement formés.

J'ai effectué cette comparaison à l'aide des spectres de diffraction de rayons X, par la méthode des poudres de Debye et Scherrer.

J'ai pu ainsi constater que le sulfate basique :



dit vert de Casselmann, donne le même spectre que la Brochantite : $\text{SO}_4(\text{HO} \cdot \text{Cu})_2 \cdot 2(\text{HO})_2 \cdot \text{Cu}$, qui cristallise dans le système orthorhombique ($a : b : c = 0,7734 : 1 : 0,4868$).

Le sulfate basique $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_2 \text{SO}_4$ est identique à l'Antlérite (Stelznérite), $\text{SO}_4 \text{Cu} \cdot 2(\text{HO})_2 \text{Cu}$, qui cristallise dans le système orthorhombique holoédrique ($a : b : c = 0,5038 : 1 : 0,6868$).

Pour le sel basique $(\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu})\text{SO}_4$, qui correspond comme composition au produit naturel connu sous le nom Dolerophanite (SO_5Cu_2) lequel cristallise dans le système

⁽¹⁾ Grâce à l'obligeance de M. Orcel, Sous-Directeur du Laboratoire de Minéralogie du Muséum National d'Histoire Naturelle, auquel j'adresse mes plus vifs remerciements.

monoclinique ($a : b : c = 1,3215 : 1 : 1,2089$), il m'a été malheureusement impossible d'en confirmer l'identité cristalline, n'ayant pu me procurer ce minéral.

Je signalerai encore, dans le même ordre d'idées, que l'oxychlorure de cuivre $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_3 \text{Cl}_2$, dit vert de

Braunschweig, dont les recherches de Mme Guastalla (108) m'ont donné l'occasion de déterminer la formule, a le même système cristallin que l'Atacamite $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}$, qui cristallise dans le système rhombique ($a : b : c = 0,66165 : 1 : 0,75352$). Ici, encore, l'identification a été possible grâce aux spectres de diffraction de rayons X.

L'identification des produits basiques synthétiques obtenus par les différents procédés exposés plus haut, avec les produits naturels, offre un gros intérêt du point de vue de la structure cristalline des sels étudiés.

Les produits naturels, en cristaux bien formés et de dimensions suffisantes, permettraient d'effectuer une étude de structure plus complète aux rayons X (Laue — cristal tournant), et d'arriver à une meilleure connaissance de la constitution des sels basiques de cuivre.

RÉSUMÉ

I. — L'étude des sels basiques de cuivre obtenus par action des solutions de sulfate cuivrique ou d'acide sulfurique sur l'oxyde et l'hydroxyde cuivrique, a été reprise en utilisant la méthode des isothermes de solubilité et la méthode des restes. L'existence des sels basiques, mis en évidence par ces deux méthodes, a été confirmée par l'identification des diverses phases solides observées à l'aide des spectres de diffraction de rayons X, selon la technique de Debye et Scherrer, ainsi que par des mesures de susceptibilité magnétique.

II. — Les résultats obtenus sont les mêmes, à une température donnée, que le système ternaire : $\text{SO}_3 - \text{CuO} - \text{H}_2\text{O}$ ait été réalisée par action de l'acide sulfurique ou du sulfate de cuivre sur l'oxyde cuivrique anhydre, ou sur son hydroxyde. Ils varient par contre avec la température.

A la température de 22° , il n'est possible de mettre en évidence dans l'étude du système ternaire précédent, en dehors du sulfate de cuivre et de ses hydrates, qu'un seul sulfate basique de cuivre : $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, alors qu'à la température de 100° , existent les 2 sulfates basiques de cuivre : $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le domaine d'existence du sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est d'ailleurs plus restreint à la température de 100° qu'à la température ordinaire. Les deux sulfates basiques de cuivre possèdent chacun un spectre de diffraction de rayons X caractéristique.

III. — Par déshydratation à 150° le sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ perd une molécule d'eau en donnant une autre sulfate basique ($\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), sans qu'il y ait modification appréciable du spectre de diffraction de rayons X.

IV. — L'hydrolyse des solutions aqueuses de sulfate de cuivre effectuée à l'ébullition donne, suivant les concentrations, les deux sulfates basiques : $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui ont été mis en évidence lors de l'étude du système ternaire $\text{SO}_3 - \text{CuO} - \text{H}_2\text{O}$.

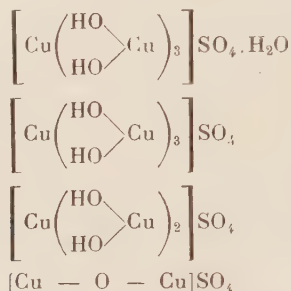
V. — Ce sont encore ces deux sulfates basiques que l'on retrouve uniquement par l'action des alcalis sur les solutions de sulfate cuivrique en excès.

VI. — La décomposition à 650° du sulfate cuivrique anhydre a permis de confirmer l'existence du sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 2\text{CuO}$ et de le caractériser par son spectre de diffraction de rayons X. Par action de l'eau, ce sel basique donne, à la

température ordinaire, le sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et à 100° le sulfate basique $\text{SO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, étudiés précédemment.

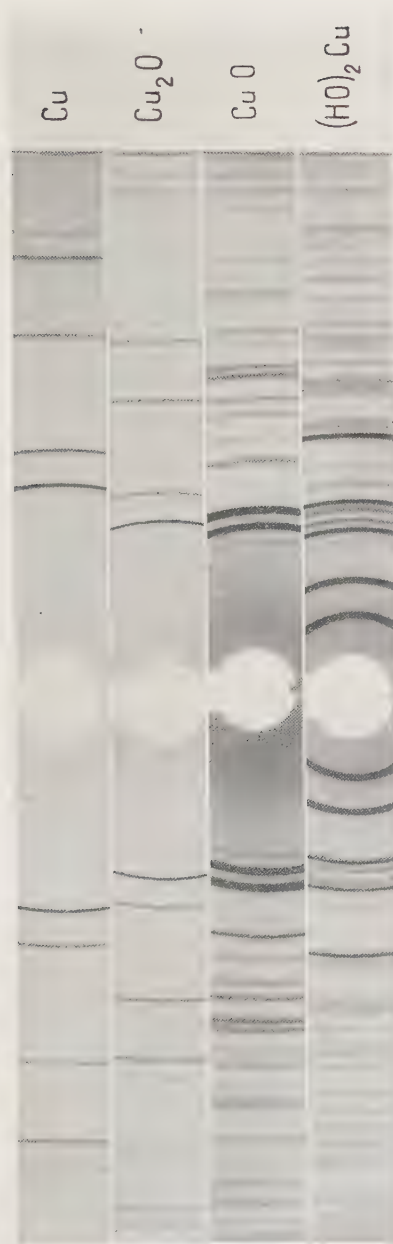
VII. — Les résultats précédents ont été discutés au point de vue des formules de constitution des sels basiques étudiés.

Les formules de complexes suivantes, paraissent convenir le mieux aux 4 produits étudiés :

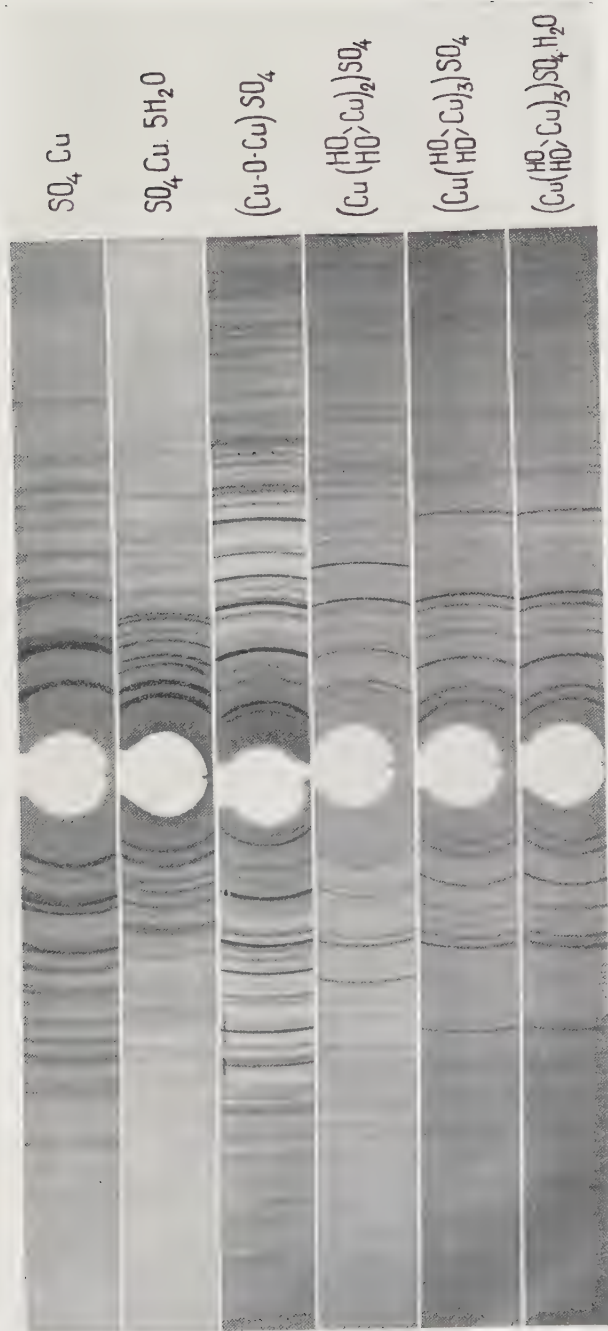


En particulier, les deux premières formules s'appliquent facilement aux sels basiques mixtes de cuivre et des autres métaux et justifient qu'un atome de cuivre sur quatre puisse être remplacé par un atome métallique de la série magnésienne : Zn, Cd, Co, Ni, Mn.

VIII. — Enfin, il a été possible d'identifier les sels basiques de cuivre préparés synthétiquement avec divers minéraux naturels : Brockantite, Antlérîte ou Stelznerite et Atacamite.

Spectres de diffraction des rayons X (K α de cuivre).



Spectres de diffraction des rayons X ($\text{K}\alpha$ de cuivre).

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. P. SABATIER. — *C. R. Ac. Sc.*, **125** (1897), 101 ; **132** (1901), 538 et *Bull. Soc. Chim.*, 17 (1897), 894.
2. G. WYROUBOFF et A. VERNEUIL. — *C. R. Ac. Sc.*, **127** (1898), 863. *Bull. Soc. Chim.* [3], **21** (1899), 118 et *Ann. de Chimie* [8] 6 (1905), 441.
3. A. RECOURA. — *C. R. Ac. Sc.*, **132** (1901), 1414.
4. A. MAILHE. — *Ann. Chim. et Phys.* [7], **27** (1902), 362.
5. A. WERNER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **40** (1907), 4444.
6. A. BENRATH. — *Z. anorg. Chem.*, **154** (1926), 436.
7. J. V. DUBSKY, E. TESARICK et A. OKAC. — *Coll. Trav. Chim. Thecoslovaquie*, **2** (1930), 266.
8. J. L. PROUST. — *Ann. de Chimie*, **32** (1800), 26.
9. J. J. BERZÉLIUS. — *Ann. Ch. Gilbert*, **40** (1812), 289 et 300 ; *Ann. Phys. Chem.*, 7 (1826), 37. *Théorie des proportions chimiques*, Paris (1835), 386.
10. H. MOISSAN. — *Traité de Chimie Minérale*, Paris (1906), vol. 5, 81.
11. R. ABEGG. — *Handbuch der Anorganischen Chemie*, Leipzig (1908), vol. 2, 1^{re} partie, 567 et 619.
12. J. W. MELLOR. — *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, London (1928), vol. 3, 261.
13. P. PASCAL. — *Traité de Chimie Minérale*, Paris (1933), vol. 8, 421.
14. G. URBAIN et A. SÉNÉCHAL. — *Introduction à la Chimie des Complexes*, Paris (1913), 429.
15. F. A. H. SCHREINEMAKERS. — *Z. physik. Chem.*, **41** (1893), 75.
16. E. CORNEC. — *Caliche* 6 (1924-1925), 451 et 7 (1925-1926), 128 ; A. CHRÉTIEN. — *Caliche* 7 (1925-1926), 439 et *Ann. de Chimie et Phys.*, **12** (1929), 28.
17. W. D. BANCROFT. — *J. Phys. Chemistry*, 9 (1905), 558 ; F. B. KENRIK. — *J. Phys. Chemistry*, **12** (1908), 693.
18. G. CHAMPETIER. — *C. R. As. Sc.*, **195** (1932), 499 et *Ann. de Chimie* [10], 20 (1933), 21.
19. E. PÉLIGOT. — *C. R. Ac. Sc.*, **53** (1861), 209.
20. A. HOLLARD. — *Bull. Soc. Chim.*, **35** (1906), 1240. *La théorie des Ions et l'Electrolyse*, Paris (1912), 2^e éd., 200.
21. LEBLANC. — *J. Phys.*, **55** (1802), 301.

22. J. L. PROUST. — *J. Phys.*, **59** (1804), 344 et *Gehl. An.*, **6** (1808), 567.
23. T. THOMSON. — *Ann. Phil.*, **17** (1821), 244.
24. L. HÜNEFELD. — *Schw.*, **50** (1827), 342.
25. O. B. KÜHN. — *An. Ph. Chem. Wied.* [2], **50** (1830), 281 ; *J. Chem. Ph. Schweig.*, **60** (1830), 343.
26. CH. FRIEDEL. — *Bull. Soc. Chim.*, **41** (1884), 418 ; *Bull. Soc. Minéral*, **7** (1884), 71.
27. C. ROUCHER. — *Rép. Chim. Pure*, **2** (1860), 250 ; *J. Pharm. Chim.* [3], **37** (1860), 249.
28. N. ATHANASESCO. — *Bull. Soc. Chim.* [2], **44** (1886), 14.
29. S. MEUNIER. — *Méthodes de Synthèse en Minéralogie*, Paris (1891), 312.
30. P. SABATIER. — *Congrès Assoc. Fr. Sc.*, Pau, **1** (1892), 185.
31. F. FÖRSTER. — *Z. Elektrochemie*, **3** (1897), 481.
32. J. M. BELL et W. C. TABER. — *J. phys. Chemistry*, **12** (1908), 171.
33. S. W. YOUNG et A. E. STEARN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **38** (1916), 1947.
34. J. BALTA DE CELA. — *Ann. Soc. Esp. Ph. Ch*, **15** (1917), 255.
35. A. KRÜGER. — *J. prakt. Chem.*, **108** (1924), 278.
36. H. T. S. BRITTON. — *J. Chem. Soc.*, London, **127** (1925), 2148 et 2796.
37. J. M. BELL et G. M. MURPHY. — *J. Am. Chem. Soc.*, **48** (1926), 1500.
38. G. FOWLES. — *J. Chem. Soc.*, London (1926), 1845.
39. E. POSNJAK et G. TUNELL. — *Am. J. Sc*, **18** (1929), 1.
40. H. T. S. BRITTON. — *J. Chem. Soc.*, London (1926), 2868.
41. O. BINDER. — *C. R. Ac. Sc.*, **198** (1934), 653.
42. O. BINDER. — *C. R. Ac. Sc.*, **198** (1934), 2167.
43. O. BINDER. — *C. R. Ac. Sc.*, **201** (1935), 893.
44. O. BINDER. — *C. R. Ac. Sc.*, **201** (1935), 1035.
45. G. CHAMPETIER et U. V. THUAU. — *C. R. Ac. Sc*, **194** (1932), 93.
46. A. MAILHE. — *C. R. Ac. Sc.*, **132** (1901), 1273.
47. C. L. BERTHOLLET. — *Ann. de Chimie*, **49** (1804), 1.
48. C. BRUNNER. — *An. Ph. Chem. Pogg.*, **15** (1829), 476.
49. BECQUEREL. — *C. R. Ac. Sc.*, **34** (1852), 573.
50. F. REINDEL. — *J. prakt. Chem.*, **102** (1867), 204.
51. A. MAILHE. — *Am. Chim. et Phys.* [7], **21** (1902), 395.
52. TH. GRAHAM. — *Ann. Chem. und Pharm.*, **29** (1839), 32.
53. R. KANE. — *Ann. Chim. et Phys.* [2], **72** (1839), 269.
54. D. SMITH. — *Phil. Mag.* [3], **23** (1843), 496.
55. J. F. PERSOZ. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], **25** (1849), 279.
56. BÖTTGER. — *J. prakt. Chem.*, **73** (1858), 484.

57. A. VOGEL et C. REISEHAUER. — *N. Jahr. Parm.*, **11** (1893), 3.
58. F. FIELD. — *Phil. Mag.* [4], **24** (1862), 123.
59. W. CASSELMANN. — *Z. anal. Chem.*, **4** (1865), 24.
60. J. TÜTTSCHIEW. — *Z. Chem.*, **6** (1870), 111.
61. J. HABERMANN. — *Ber. Wien. Akad.*, **88** (1883), 536 et 90 (1884), 264; *Monatsch.*, **4** (1883), 787 et **5** (1884), 432.
62. S. N. PICKERING. — *Chem. N.*, **47** (1883), 181 et **52** (1885), 2; *J. Chem. Soc.*, London, **43** (1883), 336 et **91** (1907), 1981 et 2010; *Proc. Chem. Soc.*, **23** (1907), 261.
63. G. ANDRÉ. — *C. R. Ac. Sc.*, **100** (1885), 1138.
64. K. KLÜSS. — *Ann. Chem.*, **246** (1888), 209.
65. F. FOUQUÉ et M. LÉVY. — *Synthèse des Minéraux et des Roches* (1892), 346.
66. W. SPRING et M. LUCION. — *Z. anorg. Chem.*, **2** (1892), 213.
67. D. W. HORN et E. E. TAYLOR. — *J. Am. Chem. Soc.*, **32** (1904), 258.
68. J. HABERMANN et R. EHRENFELD. — *Z. anorg. Chem.*, **50** (1906), 318.
69. ERMEN. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **31** (1912), 312.
70. JARDIS. — *Z. Elektrochemie*, **18** (1912), 553.
71. FONZES-DIACON. — *Bull. Soc. Chim.*, **15** (1914), 723.
72. NOYES. — *J. Am. Chem. Soc.*, **38** (1916), 1947.
73. HARNED. — *J. Am. Chem. Soc.*, **39** (1917), 252.
74. F. S. WILLIAMSON. — *Chemistry Industry*, **27** (1923), 789.
75. M. BOUZAT. — *Ann. Chim. et Phys.* [7], **29** [1903], 305.
76. E. J. HOUSTON. — *Chem. News.*, **24** (1871), 188.
77. W. HAMPE. — *Z. Berg. Hütten. Sal.*, **21** (1873), 268.
78. W. MERZ et W. WEITH. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **13** (1880), 210.
79. A. STEINMANN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **15** (1882), 1411.
80. D. TOMASI et E. PEGNA. — *Chem. News* [3], **2** (1882), 562.
81. W. A. TILDEN. — *Phil. Trans.* (1884).
82. W. A. SHENSTONE. — *J. Chem. Soc.*, London, **47** (1885), 375.
83. A. ETARD. — *C. R. Ac. Sc.*, **104** (1887), 1615.
84. R. SCHÜTZE. — *Pharm. C. H.* [2], **8** (1887), 295.
85. BOURGEOIS. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **3** (1890), 500.
86. L. MARCHLEWSKI et J. SACHS. — *Z. anorg. Chem.*, **1** (1892), 405.
87. CAREY-LEA. — *J. Am. Sc. (Sill.)*, **45** (1893), 478; *Z. anorg. Chem.*, **4** (1893), 443.
88. F. CLOWS. — *Chem. News.*, **78**, (1898), 155.
89. L. SABBATANI. — *Ann. Farmacoterap. chim.* (1898), 1.
90. R. M. CAVEN. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **19** (1900), 18.
91. C. HENSGEN. — *J. prakt. Chem.* [2], **63** (1901), 554.
92. A. COLSON. — *C. R. Ac. Sc.*, **139** (1904), 199.
93. D. TOMMASI. — *Z. Elektrochemie*, **11** (1904), 56.

94. T. KLOLÉ. — *C. R. Ac. Sc.*, **115** (1892), 230.
95. L. WÖHLER, W. PLUDDERMANN et P. WÖHLER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **41** (1908), 703.
96. N. VANIOUKOF. — *J. Soc. phys. chim. russe*, **41** (1909), 688.
97. V. IPATIEF et V. VERKOWSKY. — *J. Soc. phys. chim. russe* **43** (1911), 946.
98. POZZI-ESCAUT. — *Bull. Soc. Chim.*, **13** (1913), 816.
99. FORCRAND. — *Ann. de Chimie* [7] **27** (1902), 26.
100. M. BLONDEL. — *Ann. de Chimie* [8], **6** (1905), 81.
101. P. NICOLARDOT. — *Ann. de Chimie* [8], **6** (1905), 334.
102. F. CAUJOLLE. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **53** (1933), 341.
103. G. URBAIN et A. SÉNÉCHAL. — *Introduction à la Chimie des Complexes*, Paris (1913), 399.
104. P. JOB. — *C. R. Ac. Sc.*, **184** (1927), 102.
105. WEINLAND. — *Komplex-Verbindungen*, Stuttgart (1924), 27.
106. C. HINTZE. — *Handbuch der Mineralogie*, Leipzig, vol. **1** (1915), 2572 et vol. **1**, 3^e partie, 2^e moitié (1930), 4210, 4221, 4229 et 4385.
107. DÆLTER. — *Handbuch der Mineralchemie*.
108. L. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.*, **198** (1934), 1679.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	1
CHAPITRE PREMIER. — <i>Méthodes d'études</i>	4
1. — Méthode des isothermes de solubilité	4
2. — Méthodes des restes et méthodes dérivées. Ana- lyse des phases solides	5
3. — Spectre de diffraction de rayons X.	8
4. — Mesure des susceptibilités magnétiques	11
5. — Préparation des produits utilisés	12
6. — Méthodes de dosage	13
CHAPITRE II. — <i>Etude du système</i> $\text{SO}_3 - \text{CuO} - \text{H}_2\text{O}$	15
I. — Actions des solutions aqueuses de sulfate cui- vrique sur l'hydroxyde cuivrique. Etude du sys- tème à 22°	19
II. — Action des solutions aqueuses de sulfate cui- vrique sur l'oxyde anhydre. Etude du système à 22°	26
III et IV. — Action des solutions d'acide sulfurique sur l'oxyde ou l'hydroxyde cuivrique	26
A. — Etude du système à 22°	28
B. — Etude du système à 100°	28
V. — Action des solutions aqueuses de sulfate cui- vrique sur quelques oxydes, hydroxydes et carbo- nates métalliques	31
RÉSUMÉ ET DISCUSSION	35
CHAPITRE III. — <i>Action des alcalis sur les solutions de sul- fate cuivrique</i>	38
RÉSUMÉ ET DISCUSSION	44
CHAPITRE IV. — <i>Hydrolyse des solutions de sulfate cui- vrique</i>	46
RÉSUMÉ ET DISCUSSION	52
CHAPITRE V. — <i>Décomposition du sulfate cuivrique penta- hydraté par la chaleur</i>	55

RÉSUMÉ ET DISCUSSION	59
CHAPITRE VI. — <i>Constitution des sels basiques synthétiques et naturels</i>	60
RÉSUMÉ	71
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	77

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'eau lourde.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 6 décembre 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

